Über das radioaktive Thorium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Fritz Zerban
aus Oppenheim a. Rh.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstr. Nr. 1
1903.

Über das radioaktive Thorium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Fritz Zerban

aus Oppenheim a. Rh.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstr. Nr. 1

1903.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat von Baeyer, für das Wohlwollen und das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0080

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Geschichtlicher Teil 9

II. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse 14

III. Experimenteller Teil 23

1. Ausführung der Aktivitätsprüfungen 23

2. Verarbeitung der Mineralien 23

3. Aktivierungsversuche 44

Anhang I. Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd . 49

Anhang II. Über die Fällbarkeit des Bleies durch Schwefelwasserstoff . . 54

I. Geschichtlicher Teil.

Die Entdeckung der X-Strahlen durch W. C. Röntgen regte verschiedene Forscher dazu an, auch nach anderen Quellen dunkler Strahlen zu suchen. Zuerst machte G. Le Bon[1]) die Wahrnehmung, dafs vorher belichtete Glasplatten im Dunkeln durch schwarzes Papier hindurch die photographische Platte schwärzen.

Die Richtigkeit dieser Beobachtungen wurde aber von verschiedenen Seiten angezweifelt. A. d'Arsonval[2]) zeigte, dafs die Wirkung der Glasplatten auf die gelbgrüne Fluoreszenz des Glases zurückzuführen sei und dafs also die von Le Bon gefundene Wirkung der Platten mit den an Uranpräparaten beobachteten Erscheinungen übereinstimme.

Becquerel hatte nämlich in einigen Veröffentlichungen[3]) mitgeteilt, dafs Uranverbindungen, und zwar auch das nicht fluoreszierende Uranoxyduloxyd, sowie das Metall durch Glas, Aluminiumblech und doppeltes schwarzes Papier hindurch im Dunkeln auf die photographische Platte wirken.

Auch an einer ganzen Reihe anderer, zum Teil fluoreszierender oder phosphoreszierender Körper wurde ein solcher Effekt nachgewiesen, so bei der Sidot'schen Blende[4]) (hexagonales Schwefelzink), bei phosphoreszierendem Calciumsulfid[5]), Flufsspat[6]), auch einigen Metallen, wie Zink und Quecksilber[7]), sowie bei verschiedenen orga-

---

1) Comptes Rendus **122**, 188, 233, 386, 462, 522, 1054 (1896).

2) „ „ **122**, 500.

3) „ „ **122**, 420, 501, 559, 689, 762, 1086 (1896); **124**, 984 (1897).

4) Henry, C. R. **122**, 312 (1896); Troost, C. R. **122**, 694 (1897); Arnold, Ann. d. Ph. u. Ch. **297**, 324.

5) Niewenglowski, C. R. **122**, 384 (1896); Becquerel, C. R. **122**, 559 (1896); Arnold, Ann. d. Ph. u. Ch. **297**, 324.

6) Arnold, l. c.

7) Russell, Chem. News **75**, 302; **77**, 167.

nischen Substanzen, Reten[1]), Terpentinöl, Harz[2]) u. s. f. (S. Anmerk.) Die Schwärzung der Bromsilbergelatineschicht durch daraufgelegte Metalle führte Russell[3]) später auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurück, dessen Dämpfe die lichtempfindliche Schicht angreifen sollten. Nach neueren Untersuchungen von Graetz[4]) handelt es sich bei dieser Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds aber nicht lediglich um eine chemische Einwirkung der verdampfenden Substanz, sondern um eigenartige strahlungsähnliche Erscheinungen.[5])

In einer bemerkenswerten Eigenschaft jedoch unterschieden sich Uran und seine Verbindungen von allen übrigen zunächst untersuchten Substanzen, nämlich durch die Fähigkeit, elektrische Ladungen zu zerstreuen.

Erst einige Zeit später fanden gleichzeitig G. C. Schmidt[6]) und Skl. Curie[7]), dafs die Thorverbindungen in der Wirksamkeit auf die Bromsilbergelatineschicht und auf das Elektroskop dem Uran und seinen Verbindungen gleichen.

Da die Uransalze des Handels ausschliefslich aus Pechblende stammen, suchten die Curies aus diesem Mineral noch andere „radioaktive“ Körper, also Stoffe von den strahlungsartigen Eigenschaften des Urans zu gewinnen. Tatsächlich gelang es ihnen auch, zwei solche Substanzen zu isolieren, eine, die sich analytisch dem Wismut ähnlich zeigte,[8]) und eine andere, die sich wie Baryum verhielt.[9]) In beiden vermuteten sie neue Elemente, die sie mit den Namen Polonium (Wismut) und Radium (Baryum) belegten.

In den durch Schwefelwasserstoff in alkalischer, nicht in saurer Lösung fällbaren Anteilen der Pechblende entdeckte dann Debierne

---

Anmerkung. Sowohl eigene, als auch von Herrn Gonder in gleicher Weise angestellte Versuche ergaben, entgegen den Behauptungen Arnolds, dafs weder Sidot'sche Blende, noch grün phosphoreszierendes Schwefelcalcium innerhalb 24 Stunden durch schwarzes Papier hindurch auf die photographische Platte wirken. Die eine der untersuchten Blenden war von der Firma Duboscq in Paris bezogen, die andere im hiesigen Laboratorium dargestellt.

1) Arnold, l. c.
2) Russell, Chem. News **75**, 302; **77**, 167.
3) Proc. Roy. Soc. London **64**, 409.
4) Ann. d. Phys. u. Chem., Bd. 314, 1100.
5) Vgl. Seite 49.
6) Ann. d. Phys. u. Chem., Bd. 301, 141.
7) Compt. Rend. **126**, 1101 (1898).
8) „ „ **127**, 175 (1898).
9) „ „ **127**, 1215 (1898).

einen dritten radioaktiven Stoff, den er zuerst für Titan hielt.[1]) Bei näherer Untersuchung stellte sich aber heraus, dafs der Körper die Reaktionen des Thors gab[2]): 1. Fällbarkeit durch Kochen mit Natriumthiosulfat in schwach saurer Lösung; 2. Unlöslichkeit des frisch gefällten Hydrates in Flufssäure und Fluorkalium; 3. Fällbarkeit durch Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung.

Bei Fällung eines Lösungsgemisches dieses neuen Stoffes mit Baryum- oder Bleisalz durch Schwefelsäure zeigte sich der Niederschlag weit stärker aktiv als die Lösung.

Debierne schrieb die Eigenschaft der Radioaktivität einem neuen, in dem Körper enthaltenen Element zu und gab ihm den Namen Aktinium.

Neuere Versuche von Debierne und Demarçay ergaben freilich keine Anhaltspunkte für die Existenz eines neuen Elements; das Aktinium zeigte nur die chemischen Eigenschaften des Thors.

In neuester Zeit fand Giesel[3]) einen ähnlichen Körper in der Pechblende, der durch Oxalsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumsulfat fällbar ist, aber zum Unterschied vom Thor beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung nur eine schwache Trübung liefert und in kochender Ammonoxalatlösung nicht löslich ist.

Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des radioaktiven Thors wurden bald nach seiner Entdeckung durch Schmidt und Skl. Curie von Rutherford und seinen Mitarbeitern angestellt. Sie fanden[4]), dafs die Strahlung der Thorverbindungen nicht einheitlich ist, sondern aus drei Komponenten besteht. Die erste, die sog. α-Strahlung, wirkt in hohem Mafse auf Gase ionisierend ein, ist also am Elektroskop leicht nachweisbar. Sowohl im Magnetfeld, als auch elektrostatisch sind die α-Strahlen schwach ablenkbar, verhalten sich also ähnlich den Kanalstrahlen. Da sie von den verschiedensten Medien stark absorbiert werden, vermögen sie selbst durch dünne Zwischenschichten hindurch die photographische Platte nicht zu schwärzen. Wahrscheinlich bestehen sie aus positiv geladenen Teilchen von verhältnismäfsig grofser Masse, die sich mit geringer Geschwindigkeit fortbewegen. Die β-Strahlung dagegen gibt hauptsächlich den

---

1) Compt. Rend. **129**, 593 (1899).
2) „ „ **130**, 906 (1900).
3) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 442 (1903).
4) Philos. Magaz. (5) **48**, 360; **49**, 1 u. 161; (6) **5**, 177. — Phys. Zeitschr. **2**, 429. — Canada Trans. (2) **5**, 9—12. — Journ. Chem. Soc. London **81**, 342. — Proc. Chem. Soc. **18**, 219.

photographischen Effekt und besitzt ein grofses Durchdringungsvermögen, wirkt aber nicht auf das Elektroskop. Durch den Magneten werden die β-Strahlen im Sinne der Kathodenstrahlen abgelenkt. Die β-Strahlen sind wahrscheinlich negative Elektronen, die sich mit grofser Geschwindigkeit bewegen, die aber jedenfalls keine ponderable Masse[1]) besitzen, sondern nur elektromagnetischer Natur sind.

Die dritte, von den Thorverbindungen ausgehende Wirkung, die „Emanation", besteht allem Anscheine nach aus wägbaren, verhältnismäfsig schweren Teilchen, die sich nicht strahlungsartig im Raume verbreiten, sondern nach Art eines Riechstoffes in das umgebende Medium eindringen und von dessen Bewegung beeinflufst werden. Ein Luftstrom führt z. B. aus Thorverbindungen diese Emanation durch Baumwollpfropfen, Schwefelsäure und andere Körper hindurch fort, wie immer auch der Weg gekrümmt sein mag. Durch starke Abkühlung auf ca. —135° wird die Emanation kondensiert, bei Steigerung der Temperatur aber wieder vergast. Wo immer die Emanation hingelangt, erregt sie sekundäre Radioaktivität, besonders stark an elektrisch negativ geladenen Stoffen.

Über die chemische Natur des radioaktiven Stoffes der Thorerde hat Rutherford[2]) Untersuchungen angestellt und fand, dafs nach Fällung einer Thorlösung mit Ammoniak das Filtrat nach dem Eindampfen einen Rückstand hinterläfst, der bei weitem stärker aktiv ist, als die Fällung. Diesen Stoff bezeichnete er mit Th X. Da er bei mehrmaliger Fällung mit Ammoniak in bestimmten Zeitintervallen immer wieder in den Filtraten dieses Th X vorfand, zog er den Schlufs, dafs das Thor fortwährend neue Mengen von Th X erzeuge. Analytische Reaktionen dieses Körpers konnte Rutherford bis jetzt nicht feststellen. Weil aufserdem die Schlufsfolgerung dieses Forschers im Widerspruch steht mit der durch die Erfahrung wohlbegründeten Lehre von der Stabilität der Elemente, bedarf sie sicherlich noch weiterer Bestätigung, umsomehr, als Rutherford keine Angaben macht über die Herkunft und die Darstellungsweise seiner Thorpräparate.

Anmerkung. Über eine Zerlegung des Thoriums in zwei Komponenten berichtete Ch Baskerville[3]). Bei Fällung einer Thorsalzlösung mit schwefliger Säure und beim Behandeln von Thor-

1) Abraham, Ann. d. Phys. (4), **10**, 105.
2) Journ. Chem. Soc. London **81**, 321.
3) Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 761.

hydroxyd mit Zitronensäure blieb ein Teil der Thorerde in Lösung und war daraus durch Ammoniak fällbar. Baskerville vermutet in diesem Körper, der als Oxyd ein anderes spezifisches Gewicht hat als das aus der Fällung gewonnene, den Träger der Radioaktivität.

Eine ähnliche Spaltung des Thors glaubt auch B. Brauner erreicht zu haben. Sie wurde aber nicht im Zusammenhange mit den radioaktiven Eigenschaften des Thors untersucht und kommt daher hier nicht weiter in Betracht.

Nach der Mitteilung von K. A. Hofmann und E. Strauſs[1]) zeigt die Thorerde nach Quantität und Qualität sehr verschiedene Wirksamkeit je nach den Mineralien, aus denen sie isoliert wurde. Die den Gegenstand dieser hier vorliegenden Arbeit bildende Untersuchung hat ergeben, daſs Thorerde als solche die Eigenschaft der Radioaktivität nur bedingungsweise besitzt.

1) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3126 (1900).

II. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Durch unsere Versuche wurde festgestellt, dafs völlig inaktives Thor existiert, aber nur aus uranfreien Mineralien, wie Gadolinit, Yttrotitanit oder Orthit gewonnen werden kann.

Enthalten die thorliefernden Mineralien kleine Mengen Uran, wie Fergusonit, Xenotim, Thorit, Orangit, Äschynit und Monazitsand, so ist das daraus gewonnene Thor schwach wirksam und besonders dann, wenn viel Thor neben sehr wenig Uran im Mineral vorkommt.

Aus der nachstehenden Tabelle läfst sich leicht ersehen, wie die Aktivität der frisch isolierten Thorerde abnimmt mit steigendem Thorgehalt und fallendem Urangehalt des Minerals:

Mineral	Gehalt an U_3O_3	Gehalt an ThO_2	Aktivität der Thorerde
Bröggerit	ca. 78 % [1]	ca. 15 % [1]	sehr stark aktiv
Cleveït	70 % im Mittel [2]	7 % im Mittel [2]	sehr stark aktiv
Euxenit	5—12 % [3]	sehr wenig	stark aktiv
Samarskit	4—17 % [4]	ca. 4 % [4]	stark aktiv
Fergusonit	1,5—7 % [5]	1—3 % [5]	schwach aktiv
Xenotim	—3½ % [6]	0,5—3,5 % [6]	schwach aktiv
Thorit	ca. 10 % [7]	ca. 50 % [7]	schwach aktiv
Orangit	ca. 1 % [7]	ca. 72 % [7]	ganz schwach aktiv
Äschynit	0,31 % [8]	ca. 16 % [8]	ganz schwach aktiv
Monazitsand	ca. 0,1 % [9]	1—2,5 % [10]	ganz schwach aktiv

1) K. A. Hofmann und W. Heidepriem, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 914 (1901).

2) Rammelsburg, Handb. d. Mineralchemie, 2. Suppl. z. 2. Aufl. p. 67.

3) Herzfeld und Korn, Chemie d. selt. Erden p. 10.

4) Rammelsburg, l. c. p. 167.

5) Ebenda p. 166.

6) Ebenda p. 138.

7) Herzfeld u. Korn, l. c. p. 28.

8) Siehe p. 39.

9) Siehe p. 40.

10) Herzfeld u. Korn, l. c. p. 37.

Die uranreichsten Mineralien mit verhältnismäfsig wenig Thor, wie Bröggerit, Cleveït, Samarskit oder Euxenit liefern zunächst eine sehr stark aktive Thorerde.

Ihre Wirksamkeit liefs sich sogar (s. III. Teil) durch einige Fraktionierungsmethoden noch erheblich steigern. Bei Fällung mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung, mit Kaliumchromat, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat zeigten sich die erhaltenen Niederschläge stärker wirksam als die in Lösung gebliebenen Teile. Bei Behandlung mit Ammoniumkarbonat dagegen ging der aktive Teil in Lösung.

Es gelang aber nicht, durch fortgesetzte Anwendung dieser Methoden einen die Aktivität der Thorerde verursachenden Stoff zu isolieren.

Die Wirksamkeit der Präparate behielt nämlich nicht, wie das bei primär aktiven Substanzen der Fall ist, ihren ursprünglichen Wert bei. Vielmehr wirkten diejenigen Präparate, die gleich nach ihrer Abscheidung die Bromsilbergelatineschicht durch das stark absorbierende Glas der Platte hindurch sehr stark schwärzten, nach anderthalb Jahren nur noch durch die dünnsten Medien, wie Guttapercha oder Papier innerhalb 24 Stunden ein, während gleich nach der Isolierung schwach aktives Thor seine Wirkung innerhalb fünf Monaten ganz oder fast ganz verlor.

Auch am Elektroskop liefs sich zunächst eine Abnahme der α-Aktivität konstatieren. Die α-Strahlung verschwand aber nicht völlig, sondern nahm nach etwa $^3/_4$ Jahren einen konstanten Wert an.

Erneute Lösung und Wiederfällung des Thors als Oxalat hat keinen Einflufs auf die α- oder β-Strahlung; ebensowenig 6stündiges Glühen mit vollem Bunsenbrenner. Sogar die Thorerde eines durch lange Brennzeit unbrauchbar gewordenen Auerstrumpfes zeigt noch deutlich erkennbare α-Strahlung, während allerdings die β-Strahlung kaum nachweisbar ist. Nicht einmal die äufserst energische Reaktion, die bei Reduktion der Thorerde zu Thorwasserstoff nach Cl. Winkler[1]) eintritt, vermag die Aktivität des Präparates zu beeinflussen, wie eigene Versuche lehrten.

Das Verhältnis der α- zur β-Strahlung bei länger gelegenen Thorpräparaten ist völlig verschieden von dem bei ebensolange aufbewahrten Uranpräparaten. Während nämlich jene am Elektroskop noch stärker wirken, als das mit ihnen verglichene Uranoxyduloxyd,

1) Ber. **24**, 885 (1891).

schwärzt dieses die photographische Platte bei gleicher Prüfungsweise weit stärker als die Thorerde. Uranverbindungen senden demnach dauernd durchdringende (β-) und leicht absorbierbare (α-)Strahlen aus, während die Thorerde nur in der α-Strahlung verhältnismäfsig konstant bleibt, den durchdringenden Effekt aber einige Monate nach ihrer Isolierung nicht mehr zeigt.

Alle an der natürlich vorkommenden aktiven Thorerde gemachten Erfahrungen wiesen darauf hin, dafs das Thor überhaupt keine primäre, sondern nur eine induzierte Aktivität besitzt, wenn man von dem bislang noch ungenügend bekannten Körper aus Pechblende absieht. Daher wurde jetzt untersucht, ob sich inaktives Thor künstlich durch Uran und andere primär wirksame Stoffe aktivieren läfst und ob sich gegebenen Falles dieses künstliche aktive Thor genau wie das aus Mineralien abgeschiedene verhält.

Zunächst wurde versucht, inaktives Thor durch Uran, das von allen anderen radioaktiven Substanzen völlig gereinigt war, zu aktivieren. Tatsächlich gelang es auch, aus einem Lösungsgemisch von inaktivem Thor mit stark überschüssigem Uran durch Fällung mit Oxalsäure das Thor in stark wirksamem Zustande, sowohl gegen die Platte, als auch gegen das Elektroskop, abzuscheiden. Die Aktivität der Thorerde rührte nicht etwa von mitgerissenem Uran her, da dessen Abwesenheit in dem Oxalatniederschlage vollkommen sicher festgestellt werden konnte.

Nun verhält sich dieses aktivierte Thor in seiner Strahlungsfähigkeit genau wie das aus Mineralien abgeschiedene aktive Thor. Es schwärzte nach seiner Abscheidung die Bromsilbergelatineschicht durch Glas hindurch sehr stark, noch heftiger durch Aluminiumblech oder dünne Kautschuklamellen. Nach $^3/_4$ Jahren aber wirkte es selbst durch schwarzes Papier hindurch nur noch ganz schwach auf die Platte ein. Auch die α-Strahlung ging zunächst zurück, nahm aber dann einen konstanten Wert an.

Uranoxyduloxyd, zu gleicher Zeit geprüft, wirkte am Elektroskop schwächer als das lange gelegene Thoroxyd, schwärzte aber die Platte bei gleicher Prüfungsweise stärker. Also auch in dieser Hinsicht verhält sich das künstlich aktivierte Thor dem ursprünglich aktiven völlig analog.

Verschiedene zur Kontrolle angestellte Aktivierungsversuche ergaben, dafs man selbst bei Anwendung von schwach aktivem Uran sehr stark wirksames Thor künstlich gewinnen kann, wenn man nur einen genügenden Überschufs von Uransalz anwendet.

Nun drängte sich die weitere Frage auf, ob die beim Thor beobachtete Aktivierbarkeit eine spezifische Eigenschaft dieses Stoffes ist, oder ob sie auch bei andern Elementen beobachtet werden kann. Von einigen Forschern wurde bereits festgestellt [1]), dafs aktive Stoffe, zumal sehr stark wirksame, wie Radium, bei allen Körpern, gleichviel welcher Art, die sich in ihrer Nähe befinden, Aktivität erzeugen. Diese klingt aber sehr schnell ab und ist also von der beim Thor beobachteten Induktion wohl zu unterscheiden.

Es stellte sich heraus, dafs sich aufser dem Thor noch eine Reihe anderer Stoffe in ähnlicher Weise aktivieren lassen, aber durchaus nicht alle. Zu den ersteren Körpern zählen die seltenen Erden, die alkalischen Erden, Blei und Wismut. Für diese beiden, sowie für Baryum, war die Tatsache der Aktivierbarkeit schon beobachtet worden. [2])

Von den seltenen Erden wurden unter gleichen Bedingungen, wie beim Thor, untersucht Erbium, Cer, Lanthan, Didym und Yttrium. Von dem Uran wurden sie sämtlich durch Oxalsäure in schwach mineralsaurer Lösung getrennt. Nach dem Verglühen zeigten sich Erbium-, Cer-, Lanthan- und Didymoxyd stark aktiv gegen Platte und Elektroskop, aber schwächer als frisch aktivierte Thorerde. Yttria konnte nur schwach α- und β-aktiviert werden. Die alkalischen Erden Baryum und Strontium wurden aus dem Lösungsgemisch mit Uran durch Schwefelsäure niedergeschlagen, Calcium durch Ammonoxalat. Alle drei schwärzten nach dem Trocknen bei 100° die photographische Schicht durch Glas hindurch und wirkten am Elektroskop in mit höherem Atomgewicht wachsender Stärke.

In ähnlicher Weise konnte bei Blei und Wismut Aktivität durch Uran künstlich erzeugt werden. Blei wurde in einer Versuchsreihe mit Schwefelwasserstoff, in einer anderen mit Schwefelsäure gefällt, Wismut mit Schwefelwasserstoff. Alle so erhaltenen Präparate wirkten nach dem Trocknen bei 100° auf Platte und Elektroskop ein. Merkwürdigerweise wurde das Blei nicht aktiv, wenn die Trennung vom Uran durch Kalilauge bewirkt wurde.

---

1) Rutherford, Phil. Mag., Februar 1900; ders. u. Brooks, Chem. News **85**, 196. — Dorn, Sitzungsber. d. naturf. Ges. Halle, Juni 1900. — P. u. Skl. Curie, Compt. Rend. **132**, 548, 768; **133**, 931.

2) Lengyel, Ber. **33**, 1237 (1900). — Becquerel, Compt. Rend. **131**, 137 (1900); **133**, 977 (1901). — Giesel, Phys. Ges. Berlin, Januar 1900. — Debierne, Compt. Rend. **131**, 333. — Rutherford, Phil. Mag. **49**, 161.

Zum Unterschiede von der durch Uran aktivierten Thorerde verlieren die zuletzt erwähnten Stoffe beim Aufbewahren schon nach einigen Monaten ihre photographische und ionisierende Wirksamkeit vollständig.

Das zu den Aktivierungsversuchen verwendete Uran zeigte sich nach Trennung von den beigemischten Stoffen schwächer aktiv. Becquerel[1]) hatte bereits bei ähnlichen Untersuchungen festgestellt, dafs nach Fällung eines Gemisches von Baryum- und Uransalzlösung mit Schwefelsäure das Uran weniger wirksam ist, und dafs nach 18maliger Wiederholung des Verfahrens schliefslich inaktives Uran erhalten werden kann. Aber bei längerem Liegen erhält es schliefslich von selbst wieder seine volle ursprüngliche Aktivität.

Bei Wiederholung dieser Versuche stellte sich heraus, dafs man schon nach einmaliger Anwendung der Operation inaktives Uran erhalten kann, wenn man nur einen grofsen Überschufs an Baryumsalz anwendet, etwa die 40fache Menge. Schon nach zwei Tagen bringt aber das Uranoxyduloxyd sowohl an der Platte als am Elektroskop eine deutliche Wirkung hervor. Auch durch Mischen von Uransalz mit der 40fachen Menge Wismutsalz und Fällen mit Wasser gelang es, das Uran fast unwirksam wiederzugewinnen. Bereits nach zwei Tagen hatten aber α- und β-Strahlung wieder deutlich zugenommen.

Im Gegensatze zu den seltenen und alkalischen Erden, Blei und Wismut, lassen sich eine Reihe anderer Stoffe durch Uran nicht aktivieren. Untersucht wurden Silber, Quecksilber in der Oxydul- und Oxydform, Zirkonerde, Titansäure, Tonerde, Beryllerde und zweiwertiges Eisen. Das Uran wurde immer in 10fachem Überschufs angewendet.

Silber und Quecksilber als Merkurosalz wurden aus schwach salpetersaurer Lösung mit Salzsäure, zweiwertiges Quecksilber bei Gegenwart von etwas Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt, Titansäure aus verdünnt schwefelsaurer Lösung durch Kochen, Zirkonerde mit Natriumthiosulfat niedergeschlagen.

Tonerde wurde vom Uran durch überschüssiges Ammonkarbonat getrennt, Beryllerde durch überschüssige Natronlauge, Eisen mit Oxalsäure abgeschieden.

Alle zuletzt erwähnten Substanzen waren nach der Trennung vom Uran vollkommen inaktiv. Demnach sind keineswegs alle Stoffe durch Uran in gleicher Weise aktivierbar.

---

1) Compt. Rend. **130**, 1584; **131**, 137; **133**, 977.

Um die Frage zu entscheiden, ob alle aus Pechblende abgeschiedenen radioaktiven Substanzen in gleicher Weise für sich unwirksame Stoffe aktivieren können, wurden ganz entsprechende Versuche mit Wismut-Polonium angestellt. Scheidet man aus einem Lösungsgemisch von Thor- oder Baryumsalz mit stark überschüssigem Polonium dieses mit Schwefelwasserstoff oder mit Wasser ab, so gewinnt man aus den Filtraten das Thor und Baryum in aktivem Zustande zurück.

Während nun aber mit Uran aktiviertes Thor oder Baryum sowohl starke α-, als auch starke β-Strahlung aufweist, zeigt das mit Polonium aktivierte die β-Strahlung nur in verschwindend geringem Mafse, wirkt aber verhältnismäfsig stark auf das Elektroskop, gerade so, wie es bei Polonium selbst der Fall ist, das seine durch Induktion bewirkte photographische Wirksamkeit bald einbüfst.

Daraus folgt, dafs die Radioaktivität bei ihrem Übergange von den primären Trägern auf andere Materien ihre Qualität, d. h. das Verhältnis der durchdringenden zu den leicht absorbierbaren Strahlen nicht verändert. Die mit Uran aktivierten Stoffe wirken zunächst wie das Uran selbst; die durch Polonium induzierten Substanzen zeigen die Aktivität des Poloniums, also nur leicht absorbierbare und keine durchdringenden Strahlen.

Aus den oben erwähnten Versuchen über die Thorerde aus Gadolinit, Orthit und Yttrotitanit ergibt sich mit voller Sicherheit, dafs das Thor an sich nicht radioaktiv ist. Sind die Thormineralien uranhaltig, so wird das Thor bei seiner Abscheidung von dem Uran aktiviert.

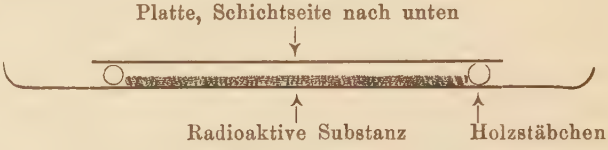
In der Pechblende finden sich nur minimale Spuren von Thorerde, aber diese übertrifft an Aktivität alle sonst irgendwie gewinnbaren Thorpräparate. Die von uns nach später zu beschreibenden Methoden gewonnene Erde dürfte wohl mit dem Aktinium Debiernes[1]) identisch sein, von dem Giesel'schen Körper[1]) unterscheidet sie sich aber durch ihre Löslichkeit in Ammonoxalat. Unsere Substanz hat ein ganzes Jahr hindurch ihre volle Aktivität gegen Platte und Elektroskop beibehalten im Gegensatz zu allen übrigen untersuchten Thorpräparaten. In chemischer Hinsicht gleicht sie der gewöhnlichen Thorerde durch die Fällbarkeit mit Wasserstoffsuperoxyd, unterscheidet sich aber von ihr durch die leichtere Zersetzbarkeit des geglühten Oxyds durch heifse Schwefelsäure und durch geringere Löslichkeit des wasserfreien Sulfates in Eiswasser. Aus der Lösung des Ammon-

1) Siehe Seite 11.

oxalatdoppelsalzes liefs sich der Stoff weder durch Salzsäure noch durch Ammoniak abscheiden, sondern mufste durch Verglühen gewonnen werden. Eine Bestimmung des Äquivalentgewichtes aus dem Verhältnis des wasserfreien Sulfats zum Oxyd ergab den Wert 62,62 (H = 1), was bei Annahme der Vierwertigkeit einem Atomgewicht von 250,48 entspricht.

Es scheint also hier ein neuer Stoff vorzuliegen. Eine genauere Charakteristik wird erst möglich sein, wenn gröfsere Mengen davon beschafft sind.

Aus den gewonnenen Versuchsergebnissen lassen sich einige Schlüsse über die Natur der Radioaktivität ziehen, nämlich darüber, ob das die Aktivität bedingende Etwas stoffl icher oder energetischer Natur sei. Die in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen weisen auf erstere Annahme hin.



Zunächst ergibt sich aus unseren Versuchen die Bestätigung der von Rutherford[1]) aufgestellten Behauptung, dafs die Fernwirkungen radioaktiver Substanzen von mindestens zweierlei Art sind, denn es wirken lange gelegene Thorpräparate am Elektroskop recht deutlich, wenn sie direkt auf die Metallplatte des Instrumentes aufgelegt werden, also durch keine Zwischenschicht davon getrennt sind. Ganz ähnlich verhalten sich Poloniumpräparate, die zwar durch eine dünne Luftschicht (etwa 0,5 cm) hindurch die photographische Platte sehr heftig schwärzen (Versuchsanordnung siehe Figur), aber schon durch dünnes, lichtdichtes Papier hindurch keine Einwirkung mehr erkennen lassen. Diese leicht absorbierbare Strahlung wird von Rutherford als α-Strahlung bezeichnet.

Uran, Radium und Radioblei zeigen aufser der dem Polonium und länger gelegenen Thorpräparaten eigenen, eben definierten Wirkung auch die Fähigkeit, durch Metall, schwarzes Papier u. s. w. hindurch die Platte zu schwärzen, und diese Eigenschaft kommt nicht etwa nur solchen Substanzen zu, die auch starke α-Strahlung aufweisen, sondern es lassen sich Uran- und Radiobleipräparate gewinnen, die am Elektroskop unwirksam sind, aber sehr stark durchdringende, mit

1) Phil. Mag. (5) **47**, 109—163; (6) **4**, 1—23; (6) **5**, 177—187. Journ. Chem. Soc. Lond. **81**, 837—860. Phys. Zeitschr. **4**, 235.

der Platte nachweisbare Strahlen aussenden. Dies sind die β-Strahlen Rutherfords.

Es gibt also Stoffe, die nur α- und solche, die fast nur β-Wirkung aufweisen. Man könnte nun vermuten, dafs beide Strahlungen von einer und derselben Energie herrühren, die sich nur verschieden äufserte, je nach der Materie, an der sie haftet. Diese Annahme ist aber unhaltbar, weil Baryum und Thor durch Uran α- und β-wirksam aktiviert werden, nach Aktivierung mit Polonium aber nur α-Strahlen aussenden; demnach läfst sich ein und dasselbe Element (Baryum oder Thor) in qualitativ verschiedene aktive Zustände (α resp. β) versetzen. Auch verliert das Thor die anfänglich sehr kräftige β-Wirkung ganz, die α-Strahlung aber nimmt verhältnismäfsig nur wenig ab. Während dieser Änderung im Aktivitätszustande bleibt die Thorerde dennoch stofflich dasselbe. Denn die elementare Natur des Thoriums mufs bestehen bleiben, und das Oxyd erfährt auch keine die Änderung der Aktivität bedingende Umsetzung, da nach dem Lösen, Wiederfällen und Verglühen der direkt vor diesen Operationen vorhandene Zustand wiederhergestellt ist.

Somit ergibt sich, dafs die α- und β-Strahlung nicht von der Materie abhängen, an die sie jeweils gebunden sind. Sie können vielmehr von einer zur andern übertragen werden, ohne ihren Charakter zu ändern.

α- und β-Strahlung verhalten sich aber auch nicht wie Ursache zu Wirkung, da beide getrennt von einander auftreten können, wie die oben angeführten Beispiele lehren.

Dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, dafs die beiden Strahlungsarten zwei verschiedenen Energien entsprechen, denn α- und β-Wirkung entwickeln sich bei den primär aktiven Stoffen Uran, Radium und Radioblei gemeinsam. Gleich nach der Trennung von anderen Stoffen unwirksam, erlangen sie nach blofsem Aufbewahren sowohl α- als β-Strahlung wieder.

Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, dafs die α- und die β-Aktivität durch Wirkungen materieller Teilchen bedingt sind, die unter dem Einflufs unbekannter Vorgänge sich in oder an den primär aktiven Stoffen bilden. Nach Rutherford und Becquerel[1]) besteht, wie bereits erwähnt, die β-Strahlung in sehr rasch bewegten, elektrisch negativen Teilchen (Elektronen), die α-Strahlung dagegen in positiv geladenen Teilchen von gröfserer Masse und verhältnismäfsig geringer Geschwindigkeit. Beide entwickeln sich in oder an

1) Compt. Rend. **136**, 199—203 (1903).

den primär wirksamen Atomen gleichzeitig, wie ja positive und negative Elektrizität immer zusammen auftreten. Sie heften sich unter Umständen an gewisse, für sich unwirksame Elemente an, zumal wenn diese in Form unlöslicher Verbindungen niedergeschlagen werden; an diesen haften sie aber dann verschieden fest. Denn die sehr schnell beweglichen negativen Elektronen entfernen sich rasch, während die trägeren positiven Teilchen noch lange Zeit an der Materie nachgewiesen werden können.

Die positiven Teilchen zeigen insoferne eine gewisse Ähnlichkeit mit Wasserstoffatomen, als sie gleich diesen von den Edelmetallen, zumal Platin, Iridium und Palladium absorbiert werden. Taucht man z. B. nach den Versuchen von Hofmann und Wölfl[1]) ein blankes Palladiumblech längere Zeit in eine Lösung von Radiobleichlorid, so erweist sich auch nach dem Abspülen mit Wasser und Abreiben mit Filtrierpapier das Palladiumblech äufserst stark α-aktiv, d. h. es bewirkt die Zerstreuung elektrischer Ladungen (120 Volt) schon auf mehrere Centimeter Entfernung in wenigen Augenblicken, ohne dafs man irgend eine metallische Abscheidung auf dem Blech wahrnehmen könnte. Bewahrt man dieses bei gewöhnlicher Temperatur monatelang auf, so bleibt die Wirkung ungeschwächt fortbestehen. Sowie aber das Palladium auf etwa 500° erhitzt wird, verschwindet die Aktivität sofort. Nach diesem Verhalten kann man das aktivierte Palladium am besten vergleichen mit dem durch Wasserstoff gesättigten Metall.

Freilich haftet das die Aktivität übertragende Etwas an dem aktivierten (induzierten) Stoff insoferne ungleich fester wie ein okkludiertes Gas, als auch nach chemischer Umsetzung die induzierte Wirksamkeit längere Zeit erhalten bleiben kann. So ist ja die mit Uran aktivierte Thorerde oder Ytter-, Lanthan-, Didym- und Cererde auch nach der Überführung des Sulfates in Oxalat und dessen Verwandlung in Oxyd anscheinend noch ungeschwächt wirksam. Um diese Beständigkeit des aktiven Zustandes auch bei der Umsetzung zu erklären, müfste man annehmen, dafs die α-wirksamen Teilchen nicht von den Molekülen, sondern von den Atomen der induzierten Materien aufgenommen werden.

Die Aktivität überhaupt beruht nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens auf Vorgängen an oder in den Atomen, und die Erforschung dieses neuesten Gebietes der physikalisch-anorganischen Chemie verspricht somit einen Einblick in die Natur der Atome.

1) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1040 (1903).

III. Experimenteller Teil.

1. Ausführung der Aktivitätsprüfungen.

Zur Erkennung und Messung der α-Strahlung benützten wir ein Elektroskop, das nach Angaben von Elster und Geitel[1]) von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig gebaut wird.

Bei der Messung wurde der zu prüfende Körper auf die Metallplatte des Instruments aufgelegt, dann das Elektroskop mit einer Zamboni'schen Säule durch Mitteilung negativ geladen und die Zeit beobachtet, die einer Potentialverminderung von 120—30 Volt entsprach. Dann wurde zum Vergleich nach Entfernung der Substanz gewöhnliches Calciumsulfat aufgelegt und die Zeit für dieselbe Ausschlagsdifferenz bestimmt.

Zur Prüfung auf β-Strahlung wurden gewöhnliche Schleufsner'sche Trockenplatten, selten, zum Vergleich, Lumièreplatten oder solche von der Gesellschaft für Anilinfabrikation verwendet. Sollte Glas als Zwischenschicht dienen, so wurde die Platte in einem dunkeln Raume mit der Schichtseite nach unten auf schwarzes Papier gelegt und die Substanz auf die Oberseite gebracht. Die andern Medien wurden direkt auf die nach oben gekehrte Schichtseite gelegt und der zu prüfende Körper darauf ausgebreitet. Die Expositionsdauer betrug gewöhnlich 20—24 Stunden.

2. Verarbeitung der Mineralien.

Bröggerit.

Aufschliefsung.

Dieses Mineral, norwegischen Ursprungs, ist nach Blomstrand ein Uranat des vierwertigen Urans mit geringen Mengen Blei, Thorium

1) Phys. Zeitschr. 1, 11 (1899); 2, 133 (1900).

und anderen seltenen Erden. Zur Verarbeitung auf Thor wurde mit Schwefelsäure und Salpetersäure erwärmt, eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Die filtrierte Lösung wurde nun mit Oxalsäure und Ammonoxalat gefällt, der Niederschlag verglüht, das so erhaltene Oxyd mehrere Male mit Salzsäure eingedampft, dann mit heifsem Wasser ausgesüfst (Behandlung des Rückstands siehe unten) und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der Lösung fällte ich nach Verjagen des überschüssigen Gases durch einen starken Luftstrom das Thor mit Oxalsäure und Ammonoxalat heraus. Nach dem Veraschen zeigte es sich gegen die photographische Platte durch Glas hindurch stark aktiv.

Behandlung des in Wasser unlöslichen Teils der Chloride.

Dieser Rückstand wurde neuerdings mit Schwefelsäure abgeraucht, dann mit kaltem Wasser gelöst, filtriert, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach gutem Auswaschen in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Reinigung mittels Schwefelwasserstoff wurde das Thor mit Oxalsäure niedergeschlagen und durch Glühen in Oxyd übergeführt. Dieses wirkte wie das aus der ursprünglichen Lösung gewonnene durch Glas stark auf die Platte ein.

Fraktionierung des Thors.

Die beiden erhaltenen Thoroxyde, die wohl noch geringe, aber sicher unwesentliche Mengen anderer Erden enthielten, unterwarf ich nun verschiedenen Fraktionierungsmethoden. Zunächst wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand mit überschüssigem Ammonkarbonat in der Kälte behandelt. Dabei ging ein Teil in Lösung, der nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Oxalsäure niedergeschlagen und in Oxyd übergeführt wurde. Er zeigte sich weit stärker aktiv als die aus dem in Ammonkarbonat unlöslichen Teil durch Verglühen erhaltene Erde. Durch zweimalige Wiederholung des angewendeten Verfahrens liefs sich die Aktivität in den löslichen Teilen stark anhäufen.

Aufser dieser auf der Löslichkeit der Thorerde in Ammonkarbonat begründeten Reinigungsmethode kennt man zur Charakteristik des Thors noch folgende Reaktionen:

2. Fällbarkeit durch konzentrierte Kaliumsulfatlösung;
3. durch Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung;

4. durch Natriumthiosulfat bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure (technisch angewandte Methode);
5. durch Kaliumchromat [1]).

Methode 2. Das auf die erste Art erhaltene am stärksten wirksame Oxyd rauchte ich mit Schwefelsäure ab und behandelte das erhaltene Sulfat mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung. Das ungelöste Thorkaliumsulfat wurde mit Kalilauge im Wasserdampfstrom gekocht, darauf nach Filtration der Rückstand mit Salzsäure eingedampft, in Wasser gelöst und die Thorerde mit Ammoniak herausgefällt. Sie wirkte nach dem Verglühen durch Glas hindurch sehr stark auf die Bromsilbergelatineschicht ein, während der in Kaliumsulfat lösliche Teil nach Verdünnung der Lösung mit Wasser, Fällung mit Ammoniak und Überführung in Oxyd inaktiv war.

Methode 4. Die bei Methode 2 erhaltene stark aktive Thorerde wurde nun in Sulfat übergeführt, in Eiswasser gelöst und die ganz schwach saure Lösung mit Natriumthiosulfat gekocht. Der Niederschlag zeigte sich nach dem Veraschen weit stärker aktiv als der aus der Thiosulfatlösung durch Ammoniak gefällte und in Oxyd übergeführte Anteil.

Nach einer Unterbrechung von drei Monaten wollte ich nun durch diese Methoden die Wirksamkeit der Thorpräparate noch steigern und womöglich den die Aktivität verursachenden Stoff isolieren. Es stellte sich aber heraus, dafs selbst das im Juli 1901 wirksamste Thoroxyd im Oktober desselben Jahres durch Glas hindurch nicht mehr auf die Platte einwirkte. Dagegen zeigten alle Präparate noch α-Aktivität.

Nach weiteren vier Monaten wurde wieder der Einflufs der Substanzen auf Platte und Elektroskop geprüft. Das ursprünglich stärkst aktive Präparat schwärzte durch Glas und dünnes Aluminiumblech hindurch die Bromsilbergelatineschicht nicht mehr, aber durch eine dünne Kautschuklamelle brachte es noch schwache Wirkung hervor. Auch der ionisierende Effekt war gesunken.

Zum drittenmal wurde nach Verlauf von anderthalb Jahren geprüft. Jetzt wirkte das mehrmals besprochene Oxyd nur noch durch dünnes schwarzes Papier auf die Platte, während die Prüfung am Elektroskop ungefähr den gleichen Wert ergab.

Um die Abnahme des photographischen Effekts anschaulich darzustellen, habe ich zwei Kopien angefertigt. Fig. 1 stellt die Wirkung

---

1) Muthmann und Baur, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2028—2031 (1900).

des stärksten Präparates gleich nach der Fraktionierung durch Glas von 1 mm Stärke hindurch dar, Fig. 2 die derselben Substanz nach anderthalb Jahren durch dünnes schwarzes Papier.

Fig. 1.

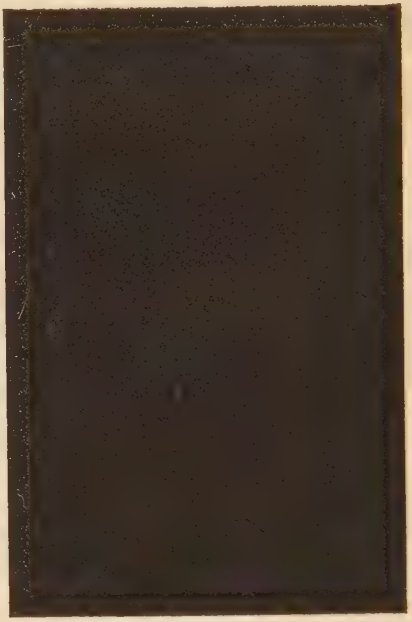


Fig. 2.

Die Zahlen der Entladungsgeschwindigkeiten sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Nr.	Oktober 1901		Februar 1902		November 1902		März 1903	
	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$
	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.
1	0 50	4 40	1 50	5 00	1 40	4 25		
2	1 20	4 40	2 00	5 00	1 50	4 25		
3	2 05	4 40	3 00	5 00			2 30	3 50
4	3 10	4 40	4 35	5 00			3 40	3 50
5	3 20	4 40	4 50	5 00			3 50	3 50

Bröggerit II.

Eine Bestätigung der erhaltenen Resultate konnte ich durch ähnliche Behandlung verschiedener Thorerdepräparate aus Bröggerit

erbringen, die mir Herr Professor Hofmann gütigst zur Verfügung stellte und die schon einige Zeit in trockenem Zustande gelegen hatten. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Lösen in Wasser, Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Fällung als Oxalat nochmals gereinigt, wurden sie durch Verglühen in Oxyde übergeführt. Die Thorerde wirkte durch Glas schwach auf die Platte ein. Sie wurde nun genau wie bei der ersten Bröggeritprobe einer Fraktionierung mittels konzentrierter Kaliumsulfatlösung unterworfen, wobei wieder der aktive Anteil in den Niederschlag ging. Bei darauffolgender Behandlung mit Ammoniumkarbonat zeigte sich wieder der lösliche Teil stärker wirksam.

Methode 3. Dieser, als Oxyd vorliegend, wurde nach Abrauchen mit Schwefelsäure in Wasser gelöst und mit 50proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die Aktivität ging dabei zum gröfsten Teil in die Fällung.

Nach drei Monaten wollte ich nach den angegebenen Methoden weiter fraktionieren, aber auch hier zeigte sich eine starke Abnahme der Wirksamkeit gegen die Platte, und nach anderthalb Jahren schwärzte nur noch das ursprünglich stärkste Oxyd die Bromsilbergelatineschicht durch schwarzes Papier hindurch.

Auch die α-Strahlung nahm wie bei den Präparaten aus der anderen Bröggeritprobe zunächst ab, um dann auf einem konstanten Wert stehen zu bleiben, wie aus der Tabelle hervorgeht:

Nr.	Oktober 1901		Februar 1902		November 1902		März 1903	
	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$
	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.
1	1 25	4 40	2 10	5 00			1 50	3 50
2	1 40	4 40	2 05	5 00	1 50	4 25		
3	2 35	4 40	4 25	5 00			3 20	3 50

Cleveït.

Verarbeitung auf Thor.

Der Cleveït unterscheidet sich vom Bröggerit durch den höheren Gehalt an Blei und seltenen Erden und ist meist durch Wasseraufnahme stark zersetzt.

Das fein gepulverte Mineral wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure aufgeweicht,[1])

1) Behandlung des Rückstandes siehe unten.

die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, aus dem Filtrat davon das Thor nebst den geringen Mengen anderer seltener Erden mit Oxalsäure und Ammonoxalat niedergeschlagen und durch Glühen in Oxyde übergeführt. Nach Abrauchen mit Schwefelsäure wurden diese in Eiswasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, dann wieder nach gutem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure gelöst, nun von neuem als Oxalate gefällt und in Oxyde verwandelt. Diese wirkten durch Glas hindurch stark auf die Bromsilbergelatineschicht ein.

Fraktionierung des Thors.

Wie beim Bröggerit versuchte ich hier zunächst die Ammonkarbonatmethode und dann die Kaliumsulfatmethode. Sie lieferten dieselben Resultate wie dort und ergaben schliefslich eine sehr stark aktive Thorerde. Auch hier nahmen zunächst α- und β-Strahlung ab, nach einiger Zeit aber nur noch die β-Strahlung, während die am Elektroskop nachweisbare α-Wirkung einen konstanten Wert annahm. (Tabelle Seite 29.)

Verarbeitung des in verdünnter Schwefelsäure unlösbaren Teils der Bisulfatschmelze.

Dieser Rückstand wurde mit überschüssiger Sodalösung gekocht, der unlösliche Teil mit verdünnter Salpetersäure behandelt, in die so erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach dem Filtrieren mit Ammoniak gefällt. Den Niederschlag löste ich in verdünnter Salzsäure auf, fällte nach dem Filtrieren das Thor mit Oxalsäure und Ammonoxalat heraus und führte den Niederschlag durch Glühen in Oxyd über. Die erhaltene Thorerde wurde zur Reinigung nach zweimaligem Eindampfen mit Salpetersäure mit Wasser erwärmt[1]) und zu der filtrierten Lösung Ammoniak im Überschufs zugegeben. Die Fällung löste ich in verdünnter Salpetersäure, schlug das Thor durch Oxalsäure und Ammonoxalat nieder und verglühte zu Oxyd. Es war gegen die Platte durch Glas hindurch sehr stark wirksam.

Fraktionierung des Thors.

Dreimalige Behandlung des in Sulfat übergeführten Thoroxyds mit Ammonkarbonat lieferte in den löslichen Anteilen sehr stark aktive Thorerde. Die Wirksamkeit liefs sich durch Anwendung des Kaliumsulfat- und des Wasserstoffsuperoxydverfahrens noch weiter

1) Weitere Verarbeitung des unlöslichen Teils siehe unten.

steigern. Über die Abnahme der Aktivität wurden dieselben Beobachtungen, wie bei den anderen Thorpräparaten gemacht.

Behandlung des durch Salpetersäure nicht zersetzbaren Teils der Oxyde (s. o.).

Der Nitratrückstand wurde nach Eindampfen mit Schwefelsäure in Eiswasser gelöst, die filtrierte Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, daraus das Thor als Oxalat gefällt und in Oxyd übergeführt. Es wirkte durch Glas hindurch stark auf die Bromsilbergelatineschicht ein.

Fraktionierung des Thors.

Auch hier lieferte zweimalige Behandlung mit Ammonkarbonat und darauf mit Kaliumsulfat eine sehr stark aktive Thorerde, die mit der Zeit ihre Wirkung gegen die Platte fast ganz einbüfste, am Elektroskop aber nach anfänglicher Abnahme der Aktivität eine gleich bleibende Zerstreuungsgeschwindigkeit zeigte.

Nr.	Oktober 1901		Februar 1902		November 1902		März 1903	
	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$
	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.
1	0 30	4 40	1 30	5 00	1 15	4 25		
2	0 50	4 40	2 20	5 00	2 05	4 25		
3	1 50	4 40	3 15	5 00			2 40	3 50
4	3 10	4 40	4 50	5 00			3 50	3 50

Samarskit.

Verarbeitung auf Thorerde.

Dieses Mineral findet sich in Norwegen, in Miask (Ural) und in Nordcarolina und stellt ein Niobat und Tantalat von Uran, Eisen und seltenen Erden dar. Zur Isolierung der Thorerde wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit Eiswasser behandelt, die filtrierte Lösung mit Oxalsäure und Ammonoxalat gefällt und der Niederschlag verglüht. Die erhaltenen Erden brachte ich nach Abrauchen mit Schwefelsäure durch Eiswasser in Lösung, behandelte mit Ammoniak und löste den entstandenen Niederschlag nach gutem Auswaschen in verdünnter Salzsäure. Nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde

das Filtrat mit Oxalsäure und Ammonoxalat versetzt und die Fällung nach dem Auswaschen mit heifser Ammonoxalatlösung digeriert. Nach vollständigem Erkalten und Verdünnen der Lösung wurde filtriert und das Thor mit Salzsäure als Oxalat gefällt. Das Oxyd wirkte stark auf die photographische Platte ein.

Fraktionierung des Thors.

Zweimalige Anwendung der Ammonkarbonatmethode (pag. 24) und darauffolgende Fraktionierung mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung lieferte ein erheblich stärker aktives Thor. Nun wurde versucht, die Wirksamkeit dieses Präparates noch weiter zu steigern durch Behandlung mit Kaliumchromat (Methode 5 pag. 25), Zu dem Zweck löste ich das Oxyd nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure in Eiswasser, gab Ammoniak zu bis zur schwach sauren Reaktion und versetzte nun mit einer genau neutralen Kaliumchromatlösung in schwachem Überschufs. Die Fällung wurde durch starke Kalilauge in der Hitze zersetzt und nach dem Filtrieren und Auswaschen verglüht. Das gewonnene Oxyd wirkte sehr stark auf die Platte ein, während das aus der Kaliumchromatlösung durch Fällung mit Ammoniak und Glühen hergestellte durch Glas hindurch inaktiv war. Im Laufe der Zeit büfste aber das stärkst aktive Präparat die β-Strahlung fast vollkommen ein, während die α-Strahlung nach sechs Monaten einen konstanten Wert annahm.

Nr.	Oktober 1901		Februar 1902		November 1902		März 1903	
	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$	Präp.	$CaSO_4$
	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.	min. s.
1	1 10	4 40	1 50	5 00	1 40	4 25		
2	2 55	4 40	4 25	5 00			3 20	3 50
3	3 15	4 40	4 45	5 00			3 50	3 50
4	3 40	4 40	4 55	5 00			4 00	3 50
5	3 45	4 40	5 00	5 00			3 50	3 50

Euxenit.

Dieses Mineral ist sehr kompliziert zusammengesetzt, so dafs eine Formel dafür bis jetzt nicht aufgestellt werden konnte. Als saure Bestandteile enthält es Titansäure, Kieselsäure und Niobsäure, als basische hauptsächlich seltene Erden, Uranoxydul, Eisenoxydul und Kalk. Die drei untersuchten Proben stammten aus Brewig, Arendal und Hitteröe (Norwegen).

Verarbeitung auf Thor.

Die Thorerde wurde in allen drei Fällen isoliert durch Abrauchen des Mineralpulvers mit Schwefelsäure, Lösen in Eiswasser, Fällen des Filtrates mit Oxalsäure, Extraktion dieses Niederschlags mit heifsem Ammonoxalat und Fällung des Thoroxalats aus der erkalteten, verdünnten Lösung durch Salzsäure. Das Thor wurde dann noch weiter gereinigt. Zunächst brachte ich die aus dem Oxalat durch Verglühen gewonnene Erde nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure in wässerige Lösung, behandelte die schwach saure Lösung mit Schwefelwasserstoff und das Filtrat mit Ammoniak. Die Fällung wurde nun in verdünnter Salzsäure gelöst, das Thor nochmals mit Oxalsäure gefällt und verglüht. Die drei erhaltenen Oxyde wirkten durch Glas auf die Platte ein und entluden das Elektroskop bezw. in

1 min. 50 sec. (Elektr. ohne radioakt. Substanz: 4 min. 55 sec.);
1 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioakt. Substanz: 4 min. 00 sec.) und
1 min. 25 sec. (Elektr. ohne radioakt. Substanz: 5 min. 00 sec.).

Nach Verlauf eines Jahres wurde gefunden:

1 min. 45 sec. (Elektr. ohne radioakt. Substanz: 3 min. 50 sec.);
2 min. 00 sec. (Elektr. ohne radioakt. Substanz: 2 min. 50 sec.) und
2 min. 05 sec. (Elektr. ohne radioakt. Substanz: 3 min. 50 sec.).

Auf die Platte wirkten sie nur noch durch Aluminiumblech und schwarzes Papier ganz schwach ein.

Fergusonit.

Der Fergusonit kommt vor in Norwegen, Grönland und Nordamerika und stellt ein Niobat und Tantalat von seltenen Erden, Uran, Eisen und Kalk dar. Die Säuren sind zu einem geringen Teil durch Wolframsäure und Zinnsäure ersetzt. In einem Vorkommen von Amhorst, Virginia stellte Mallet auch Zirkonerde fest. Das mir vorliegende Material, aus Arendal stammend, war sehr rein, aus kleinen schwarzbraunen Kristallen bestehend. Zur Aufschliefsung wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Eiswasser behandelt und die nach zwei Tagen filtrierte schwach schwefelsaure Lösung mit Oxalsäure gefällt.

Behandlung der Oxalsäurefällung.

Diese löste sich nach dem Eindampfen mit Salpetersäure leicht und vollkommen klar in Wasser auf. Bei Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entstand ein geringfügiger schwarzer Niederschlag, der sich als Blei erwies. Das Filtrat versetzte ich mit Am-

moniak und löste die Fällung nach gutem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure. Nun wurde Oxalsäure im Überschufs zugegeben und der Niederschlag nach dem oben beschriebenen Ammonoxalatverfahren auf Thorerde verarbeitet. Diese wirkte durch Glas hindurch schwach auf die Platte ein und entlud das Elektroskop in 4 min. 20 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 8 min. 20 sec.). Nach einem Jahre betrug die Entladungszeit 2 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 3 min. 50 sec.), die β-Strahlung vermochte nur noch dünnes schwarzes Papier zu durchdringen.

Filtrat von der Oxalsäurefällung.

Obwohl in diesem Filtrat kein Thor mehr vorhanden war, wovon ich mich bei einer Probe durch Zusatz von Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, Lösen derselben mit ganz wenig Salzsäure und Zugabe von Oxalsäure und Ammonoxalat überzeugte, wurde es doch noch genauer auf seine Bestandteile untersucht, da die bisherigen Analysen immer mit geringen Substanzmengen durchgeführt waren, während ich 200 g auf einmal verarbeitete. Dabei ergab sich ein Gehalt an Beryllerde und an der in norwegischen Vorkommnissen noch nicht festgestellten Zirkonerde.

Durch Ammoniak fällte ich aus der oxalsauren Lösung den Rest der Basen heraus, verglühte den Niederschlag gelinde und brachte ihn durch Erwärmen mit Salzsäure wieder in Lösung. Schwefelwasserstoff gab in der verdünnten Flüssigkeit keine Fällung. Die Spuren von Blei waren durch die Oxalsäurefällung offenbar ganz mitgerissen worden. Nun wurde fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit einem grofsen Überschufs von Ammonkarbonat übergossen und Schwefelammon zugegeben. Die Fällung enthielt Eisen und Kalk. Die Lösung wurde wieder fast eingedampft, mit verdünnter Salzsäure übergossen, vom Schwefel abfiltriert und die Lösung in überschüssige Kalilauge eingegossen. Beim Kochen der stark mit Wasser verdünnten Lauge fiel Beryllerde nieder, die durch erneute Lösung in Ammonkarbonat und ihr geringes spezifisches Gewicht identifiziert wurde.

Die durch die Kalilauge erzeugte Fällung wurde gut ausgewaschen und dann feucht mit verdünnter schwefliger Säure erwärmt. Dabei ging Uran in Lösung, während Zirkonhydroxyd zurückblieb, nachgewiesen durch die Curcumareaktion.

Xenotim.

Die Hauptfundstätten dieses Minerals sind wiederum Norwegen (Hitteröe) und Nordcarolina. Es ist ein Phosphat von Yttererden mit geringen Mengen Ceriterden, Thorerde, Uranoxydul, Eisenoxyd und Kalk. Das gepulverte Mineral[1]) wurde ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und in der schon öfter beschriebenen Weise auf Thorerde verarbeitet. Diese wirkte durch Glas hindurch schwach auf die photographische Platte ein und entlud das Elektroskop in 3 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 6 min. 15 sec.). Nach einem Jahr wurde gemessen 3 min. 00 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 3 min. 50 sec.). Die Platte wurde nur noch durch schwarzes Papier hindurch ganz schwach geschwärzt.

Nachweis des Urans.

Das Uran konnte wegen Anwesenheit von Phosphorsäure nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden; vielmehr wurde zunächst die Phosphorsäure nach dem Laube'schen Verfahren[2]) entfernt. Zu diesem Zwecke versetzte ich das Filtrat von der Oxalsäurefällung mit Ammoniak, wusch die Fällung gut aus und erwärmte sie dann mit einem grofsen Überschufs von Natriumkarbonat. Dann wurde, ohne zu filtrieren, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniak zugegeben und noch eine Zeitlang erwärmt. Nach längerem Stehen wurde filtriert, die Lösung fast eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach Entfernung der Kohlensäure mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war noch eisenhaltig und mufste daher nochmals nach dem bereits obenerwähnten Verfahren auf Uran verarbeitet werden. Dieses erwies sich danach als rein, wie ich durch die Farbe des Ammoniakniederschlags und die Ferrocyankaliumreaktion feststellte.

Thorit.

Dieser, sowie der weiter unten behandelte Orangit sind als Umwandlungsprodukte der primären Verbindung $ThSiO_4$ aufzufassen, die durch Wasser stark zersetzt ist und in isomorpher Beimengung Bleioxyd, Zinnsäure, Uranoxydul, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien enthält. Beide Mineralien, Thorit und Orangit, kommen hauptsächlich in Norwegen vor. Sie wurden in den ersten Jahren der

1) Aus Arendal.

2) Laube, Zeitschr. f. ang. Chemie 1889, 475.

aufblühenden Auerindustrie wegen ihres hohen Thorgehaltes in grofsen Mengen verarbeitet, bis wegen fortschreitender Erschöpfung der Fundstätten der Preis erheblich stieg und in dem in mächtigen Lagern vorkommenden Monazitsand eine zwar thorärmere, aber bedeutend billigere Quelle für das Material der Auer'schen Glühstrümpfe gefunden wurde.

Aufschliefsung und Verarbeitung auf Thor.

Das gepulverte Mineral (etwa 100 g), aus Langesundfjord, wurde mit starker Salzsäure zersetzt, dann zur Staubtrockne eingedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure erwärmt und vom Ungelösten abfiltriert. Die schwach saure Lösung behandelte ich mit Schwefelwasserstoff und untersuchte die Fällung näher nach dem gebräuchlichen analytischen Gange. Dabei ergab sich ein Gehalt an Zinn, Blei und Spuren von Kupfer und Wismut. Das Blei war aktiv gegen Platte und Elektroskop, enthält also Radioblei.

Das Filtrat von der Schwefelwasserstoffällung wurde mit Ammoniaküberschufs versetzt, die Fällung ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Thor mit Oxalsäure herausgefällt. Zur Trennung von den geringen Cermengen wurde das Oxalat verascht, das erhaltene Oxyd mit Schwefelsäure abgeraucht, dann in wenig Eiswasser gelöst und das Thorsulfat durch Erhitzen der Lösung gefällt. Die durch Verglühen gewonnene Thorerde wirkte auf die photographische Platte durch Glas schwach ein und entlud das Elektroskop in 2 min. 00 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 4 min. 40 sec.). Nach Verlauf eines Jahres betrug die Entladungszeit nur noch 3 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 3 min. 50 sec.) Die photographische Wirkung war fast ganz geschwunden.

Untersuchung des Filtrats von der Oxalsäurefällung.

Dieses wurde zur Zerstörung der Oxalsäure eingedampft, schwach geglüht, mit Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser gelöst und die Basen durch Ammoniak niedergeschlagen. Die entstandene Fällung wurde mit viel Ammonkarbonat erwärmt, Schwefelammon zugegeben, die Lösung nach dem Filtrieren fast eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels fällte ich mit Ammoniak und untersuchte den

Niederschlag auf Uran, Zirkonerde und Beryllerde. Nur Uran liefs sich darin nachweisen.

Orangit.

Dieses Mineral (Fundort Tvedestrand) wurde auch durch Salzsäure zersetzt und in derselben Weise, wie der Thorit, verarbeitet. Ich konnte darin Radioblei nachweisen, während Zinn, Kupfer und Wismut abwesend waren. Wie im Thorit, fand sich wieder Uran, aber weder Zirkonerde noch Beryllerde. Die Thorerde wirkte durch Glas nur ganz schwach auf die Bromsilbergelatineschicht. Die Entladungsdauer am Elektroskop betrug 2 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 4 min. 40 sec.), nach Verlauf eines Jahres aber nur noch 3 min. 25 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 3 min. 50 sec.). Auf die Platte wirkte es nach dieser Zeit nur noch durch schwarzes Papier ganz schwach ein.

Äschynit.

Bis jetzt gelang es nicht, für dieses Mineral eine einheitliche Formel aufzustellen. Die Hauptschwierigkeiten bei Lösung dieser Frage sind zunächst die noch ganz ungenügenden Trennungsmethoden von Titansäure und Niobsäure, die bei Anwesenheit von Tantalsäure völlig versagen, und aufserdem die Frage, ob man Zirkonoxyd und Thoroxyd als basische oder saure Bestandteile auffassen soll. Ich habe das Mineral, das zuletzt von Rammelsberg[1]) 1877 untersucht wurde, neuerdings quantitativ analysiert, wobei es mir freilich weniger darauf ankam, zur Aufstellung einer Formel für das Mineral beizutragen, weshalb die Trennung der Titansäure und Niobsäure nur annähernd ausgeführt wurde. Für mich trat der Nachweis und die Bestimmung des Urans in den Vordergrund, da jener zur Erklärung der Aktivität des im Äschynit enthaltenen Thors notwendig war.

Verarbeitung einer gröfseren Menge Äschynit auf Thorerde.

Der Äschynit wurde fein gepulvert mit Schwefelsäure abgeraucht, in Eiswasser digeriert und die Lösung nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags mit Oxalsäure gefällt. Die Oxalate der seltenen Erden verarbeitete ich dann

1) Monatsber. Berl. Akad. 1877, 656.

nach dem Ammonoxalatverfahren auf Thorerde. Diese wirkte weder durch Glas, noch durch Aluminiumblech ($^1/_2$ mm dick) bei einer Expositionsdauer von 20 Stunden ein, brachte aber durch Guttaperchahaut eine schwache Schwärzung hervor. Auch auf das Elektroskop wirkte sie etwas ein: 3 min. 20 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 3 min. 40 sec.).

Quantitative Analyse.

Hartwell[1]) untersuchte zuerst den Äschynit und fand dabei folgende Bestandteile und Mengenverhältnisse:

Titansäure	56,0
Zirkonerde	20,0
Ceroxyd	15,0
Kalk	3,8
Eisenoxyd	2,6
Zinnsäure	0,5
	97,9

Einige Zeit später analysierte Hermann den Äschynit von Miask und zeigte[2]), dafs dieser aufser Titansäure noch eine andere seltene Säure enthalte, die er zuerst für Tantalsäure hielt. Aufserdem stellte er einen Gehalt an Yttererden und Lanthanoxyd fest. Bald darauf fand Hermann aber, dafs die vermeintliche Tantalsäure tatsächlich Niobsäure[3]), und dafs die von ihm vermutete Zirkonerde ein Gemenge von Titansäure und Ceroxyd sei[4]). Über die Natur der seltenen Säure entspann sich darauf eine längere Kontroverse zwischen Hermann und Marignac. Hermann behauptete nämlich in einer späteren Arbeit[5]), dafs der Äschynit überhaupt keine Niobsäure enthalte, sondern das Oxyd eines neuen Elementes, Ilmenium, das sich durch das spezifische Gewicht, verschiedene Reaktionen und die Zusammensetzung seines Chlorids von Niob und Tantal unterscheide. Marignac[6]) dagegen hielt an dem alleinigen Vorkommen von Niobsäure fest, und es scheint, dafs Hermann tatsächlich Gemenge von Niobsäure und Titansäure vorlagen, die die abweichenden Reaktionen

1) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 89.
2) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 89.
3) l. c. **38**, 114.
4) l. c. **50**, 193.
5) l. c. **65**, 77.
6) l. c. **101**, 464.

verursachten. Inzwischen hatte Hermann[1]) auch eine gröfsere Menge Thorerde im Äschynit gefunden. Die letzte Analyse wurde, wie schon erwähnt, von Rammelsberg[2]) ausgeführt. Die Resultate dieser und der Marignac'schen[3]) Untersuchung waren folgende:

	Marignac:	Rammelsberg:
Spezifisches Gewicht . . .	5,23	5,168
Zinnsäure	0,18	—
Titansäure	22,64	21,20
Niobsäure	28,81	32,51
Thorerde	15,73	17,55
Cererde	18,49	19,41
Lanthan-, Didymoxyd . .	5,60	
Yttererde	1,12	3,10
Kalk	2,75	2,50
Eisenoxydul	3,17	3,34
Wasser	1,07	—
	99,56	99,61

Das von mir untersuchte Material war von Dr. F. Krantz in Bonn bezogen und stammte aus dem Ural. Es bestand aus grauschwarzen, prismatischen Kristallen ohne Endflächen, den Prismenkanten parallel gestreift. Bruch muschelig, auf den Bruchflächen glänzend schwarz. Das Pulver ist graubraun, wird beim Glühen heller, ohne sich aufzublähen.

Das spezifische Gewicht, von Hermann[4]) zu 5,08 und 4,95 bestimmt, wurde in zwei Versuchen mit verschiedenen Substanzmengen bei 16° zu 5,04 und 4,93 gefunden. Mittel 4,98.

	I.	II.
Pyknometer + Wasser	59,8575 g	59,8575 g
Substanz in der Luft	0,4556 g	0,5126 g
Pykn. + Wasser + Substanz . .	60,2228 g	60,2662 g
Spezifisches Gewicht	5,04	4,93

Den frühern Forschern waren einige Bestandteile des Äschynits entgangen, jedenfalls weil sie mit zu geringen Substanzmengen

1) l. c. **95**, 128.
2) Monatsber. Berl. Ak. 1877, 656.
3) Journ. f. prakt. Chemie **102**, 448.
4) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 89 und **38**, 114.

arbeiteten. Wir fanden nämlich darin Kieselsäure, Blei, Zirkon und Uran. Damit tritt die Ähnlichkeit des Äschynits mit dem Euxenit, die schon von Hermann[1]) betont worden war, noch viel deutlicher zutage. Nach den Analysen von W. A. Prandtl[2]) enthält nämlich Euxenit dieselben Bestandteile wie Äschynit, nur in andern Mengenverhältnissen. Damit steht auch die grofse Ähnlichkeit ihrer kristallographischen Achsenlängen in Zusammenhang[3]) (Äschynit a : b : c = 0,9899 : 1 : 1,0002 und bei Euxenit: 1,01900 : 1 : 1,0482).

Der Gang der Analyse war folgender: Von dem äufserst fein gepulverten Mineral wurde etwas über 1 g in einer Platinschale abgewogen und zunächst der Gewichtsverlust bei 100° und dann beim Erhitzen mit vollem Bunsenbrenner bestimmt. Der Glührückstand wurde dann mit 20 g Schwefelsäure und 10 g Wasser unter beständigem Umrühren mit einem Platindraht zur Trockne abgeraucht, dann nochmals mit wenig konzentrierter Schwefelsäure übergossen und zum Rauchen erhitzt, bis die Masse noch schwach feucht war. Nun wurde mit reinem Eis und etwas Wasser überschichtet, öfters umgerührt und nach 24 Stunden filtriert und ausgewaschen. Die abgeschiedene Niobsäure enthielt eine geringe Menge Kieselsäure, die durch zweimaliges Eindampfen mit Flufssäure und Schwefelsäure und heftiges Glühen bestimmt wurde. In dem Filtrat wurden Titansäure und Zinnsäure nach dem Verfahren von G. Streit und B. Franz[4]) niedergeschlagen und die Zinnsäure durch Erwärmen mit Schwefelammonium herausgelöst. Das Filtrat von den Säuren behandelte ich mit Schwefelwasserstoff, fällte aus dem Filtrat hievon die seltenen Erden mit überschüssiger Oxalsäure und isolierte aus dem Niederschlag die Thorerde nach dem Ammonoxalatverfahren. (Vergl. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse.) Aus der Lösung wurde der Rest der Basen mit Ammoniak und Schwefelammon gefällt und Uran und Zirkon einerseits von Eisen und Kalk andererseits mit Ammonkarbonat und Schwefelammon (Jannasch, Leitf. d. Gew.-Anal.) getrennt. Aus dem Gemenge von Ammoniumdiuranat und Zirkonhydroxyd wurde dann das Uran mit verdünnter, warmer, schwefliger Säure herausgelöst, mit Ammoniak gefällt und verglüht. Eisen und Calcium wurden zusammen als Oxyde gewogen.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. **107**, 152 u. 153.
2) Dissert. München 1901.
3) Journ f. prakt. Chem. **107**, 152.
4) Journ. f. prakt. Chem. **108**, 65.

Resultat der Analyse.

Abgewogene Menge 1,2383 g

Gewichtsverlust bei 100° . .	0,0027 g	0,22 %
Gewichtsverlust beim Glühen .	0,0056 g	0,45 %
Kieselsäure	0,0019 g	0,15 %
Titansäure	0,4166 g	33,64 %
Zinnsäure	0,0010 g	0,08 %
Niobsäure	0,1711 g	13,82 %
Bleioxyd	0,0030 g	0,24 %
Cer- und Yttererden . . .	0,2623 g	21,18 %
Thorerde	0,1971 g	15,92 %
Zirkonerde	0,0158 g	1,28 %
Uranoxyduloxyd	0,0039 g	0,31 %
Eisenoxyd und Kalk . . .	0,1517 g	12,25 %
	1,2327 g	99,54 %

Diese Analyse unterscheidet sich von den Resultaten Marignacs in der Niob- und Titansäuremenge sehr erheblich. Weil aber auch das spezifische Gewicht von Marignac zu 5,23 angegeben wird, während ich es zu nur 4,98 ermittelte, mufs angenommen werden, dafs der Äschynit je nach seiner Herkunft im Verhältnis der seltenen Säuren starke Schwankungen zeigt.

Monazitsand. I.

Der eine von uns untersuchte Monazitsand wurde uns von Herrn Professor Charles Baskerville in Chapel Hill, Nordcarolina, gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen. Nach Angabe Baskervilles sollte das Thor aus diesem Monazitsand radioaktiv sein, und wir konnten diese Beobachtung bestätigen. Nach unseren Erfahrungen mufste der Monazitsand also uranhaltig sein, und deshalb wurde er von uns genauer untersucht.

In dem grobkörnigen Sande waren schon mit bloſsem Auge verschiedene Mineralien zu erkennen, im wesentlichen der gelbe Monazit, daneben weifse Quarzkörner, Hyazinthen und kleine Kristallbruchstückchen eines glänzend schwarzen Minerals, das wir zunächst für Euxenit oder ein ähnliches seltenes Mineral ansahen. Das spezifische Gewicht ergab sich zu 4,25. Durch eine qualitative Analyse wurde festgestellt, dafs das Mineral grofse Mengen Titansäure und etwas Eisen enthielt. Es war also Brookit,

Da sich somit in diesem Teil des Sandes kein Uran nachweisen liefs, wurde nun das ganze Gemisch auf diesen Bestandteil untersucht Er wurde in feingepulvertem Zustand mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Eiswasser behandelt und die filtrierte Lösung mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wurde in bekannter Weise auf Thorerde verarbeitet. Diese wirkte sowohl auf die Platte als auf das Elektroskop ganz schwach ein.

Das Filtrat von der Oxalsäurefällung wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem beim Xenotim beschriebenen Laube'schen Verfahren [1]) auf Uran geprüft. Es ergab sich dabei ein Gehalt von ca. 0,1 % Uranoxyduloxyd.

Monazitsand. II.

Dieser Sand war brasilianischen Ursprungs. Er wurde in derselben Weise wie der von Nordcarolina auf Thorerde verarbeitet, deren Aktivität aber so schwach war, dafs sie zuerst übersehen und erst bei Prüfung mit einem sehr feinen Elektroskop bemerkt wurde. Auf die photographische Platte wirkte diese Thorerde durch dünnes schwarzes Papier bei einer Exposition von 24 Stunden nur eben erkennbar ein.

Der Urangehalt dieses Monazitsandes wurde zuerst übersehen, konnte aber bei Verarbeitung von 60 g Material zu etwa 0,02 % festgestellt werden.

Gadolinit.

Gadolinit ist ein Silikat von Beryllium, seltenen Erden, Eisenoxydul und Kalk. Die Hauptfundstätten liegen in Schweden, Norwegen und Texas. Der erste von uns untersuchte Gadolinit stammte aus Sotersdalen (Norwegen).

Das Mineralpulver wurde mit Schwefelsäure zersetzt, in Eiswasser gelöst, das Filtrat mit Oxalsäure und Ammonoxalat gefällt und der Niederschlag, wie bei Euxenit beschrieben [2]), auf Thorerde verarbeitet. Diese wirkte weder auf die photographische Platte durch schwarzes Papier innerhalb 24 Stunden, noch auf das Elektroskop ein.

Dafs das so erhaltene Oxyd wirklich Thorerde war, wurde durch die Fällbarkeit mit Wasserstoffsuperoxyd und mit Natriumthiosulfat, aufserdem durch Bestimmung des Äquivalentgewichtes fesgestellt. Dieses wurde zu 55,675 (H = 1) gefunden, was einem Atomgewicht

1) S. pag. 33.
2) S. pag. 31.

von 222,70 entspricht (Th = 230,8). Die Substanz bestand also sicher zum gröfsten Teil aus Thorerde.

0,0404 g Sulfat, bei 360° gewichtsconstant, lieferten 0,0249 g Oxyd, bei Weifsglut gewichtskonstant.

Das Filtrat von der Oxalsäurefällung wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit einem grofsen Überschufs von Ammonkarbonat behandelt, dann, ohne zu filtrieren, Schwefelammon zugegeben, filtriert, die Lösung fast eingedampft, mit Salzsäure gelöst und diese Lösung in überschüssige Natronlauge eingegossen. Dabei fiel nichts aus, und die Abwesenheit von Uran war dadurch bewiesen.

Dieser Gadolinit zeigte die schon am Cleveït, Samarskit und Fergusonit beobachtete Eigenschaft, beim Erhitzen plötzlich durch die ganze Masse zu erglimmen. Die drei zuletzt genannten Mineralien geben dabei Edelgase ab. Da sie zugleich auch radioaktive Substanzen enthalten, so war es interessant zu untersuchen, ob auch bei Gadolinit ein ähnlicher Zusammenhang besteht. Dabei zeigte sich, dafs der Gadolinit bei diesem Erglimmen überhaupt kein Gas, sondern lediglich Wasser abgibt. Da nun das Mineral nach den bisherigen Forschungen keine radioaktiven Substanzen enthält, so folgt daraus, dafs zwischen der Pyrolumineszenz und der Radioaktivität kein Zusammenhang besteht. Das Aufleuchten des Gadolinits beim Erhitzen beruht vielmehr lediglich auf einer unter Wärmeentwickelung vor sich gehenden Umlagerung, wie eine solche schon beim Fergusonit konstatiert wurde.[1]) Der Gadolinit gehört demnach zu den endothermischen Mineralien.

1,5 g Gadolinitpulver wurden im Verbrennungsofen im Kohlensäurestrom bis zum Erglimmen erhitzt. In dem vorgeschalteten Azotometer konnte kein Gas aufgefangen werden.

2,2859 g Mineralpulver im Verbrennungsofen über die Erglimmungstemperatur geglüht, gaben 0,0090 g Wasser an das Chlorcalciumrohr ab. Der Glühverlust des Minerals wurde zu 0,0088 g bestimmt. Es wurde also nur Wasser abgegeben und zwar 0,394 %.

Durch einen dritten Versuch wurde festgestellt, dafs 0,309 % Wasser unterhalb und 0,085 % oberhalb der Erglimmungstemperatur entweichen.

Noch vier andere Gadolinite von demselben Fundort wie der erste wurden auf Thorerde verarbeitet, die ebenfalls absolut inaktiv war. Uran liefs sich auch in diesen Gadoliniten nicht nachweisen.

---

1) Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. Lond. **62**, 325 (1898).

Yttrotitanit.

Dieses Mineral stellt ein Silikat und Titanat von Tonerde, Eisenoxyd, seltenen Erden, Kalk und Alkalien dar. Es wurden drei Proben, zwei aus Arendal, die dritte aus Marestö, untersucht und zwar nach denselben Methoden wie bei Gadolinit. Auch hier resultierte völlig inaktives Thor, während Anwesenheit von Uran nicht konstatiert werden konnte.

Orthit.

Ebenfalls inaktives Thor lieferte ein uns von Dr. Ansgar Guldberg in Christiania zugesandtes Mineral von Fredenstrandsrand, dessen spezifisches Gewicht sich zu 3,36 und 3,37 ergab. Durch qualitative Analyse wurden darin festgestellt Kieselsäure, etwas Niobsäure, Tonerde, Zirkonerde, seltene Erden, Eisen und Kalk. Uran war gänzlich abwesend. Das Mineral war somit eine Varietät von Orthit.

Die Thorerde im Uranpecherz: Das Aktinium.

Zur Untersuchung auf Thorerde wurden technische Pechblenderückstände benützt. Die Pechblende ist im wesentlichen uransaures Uranoxydul, enthält aber aufserdem kleinere Mengen Arsen, Antimon, Blei, Wismut, Kupfer, Eisen, Aluminium, Erdalkalien und in Spuren noch eine ganze Reihe anderer Stoffe. In der Technik wird das Mineral verarbeitet durch Lösen in Salpetersäure, Auskristallisieren der Hauptmenge des Urans als Nitrat, und Vermischen des Filtrats mit überschüssiger Sodalösung, wobei der Rest des Urans in Lösung geht.

Bei dem einen Versuch, Thorerde aus den bei diesem Prozefs erhaltenen Rückständen zu gewinnen, wurde mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser extrahiert, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat hiervon mit Schwefelammon. Den entstandenen Niederschlag brachte ich mit Königswasser in Lösung, neutralisierte fast, und versetzte mit Oxalsäure. Es entstand kein Niederschlag, selbst bei längerem Stehen nicht. Auch aus anderen Proben von Pechblenderückständen liefs sich nach dieser direkten Methode kein Thor abscheiden.

In einer anderen Versuchsreihe wurden je 1 kg Rückstände 24 Stunden lang mit Ammonkarbonat und Schwefelammon in der Wärme digeriert, die dabei entstehende Lösung mit Salzsäure eingedampft, mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen, mit Ammoniak

gefällt und der Niederschlag wiederum nach dem Abfiltrieren in Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde bis zur schwach sauren Reaktion mit Ammoniak abgestumpft, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat mit Oxalsäure versetzt. Auch hier entstand keine Spur eines Niederschlags.

Ebensowenig liefs sich Thorerde aus dem in Ammonkarbonat und Schwefelammon unlöslichen Teil abscheiden. Dieser wurde mit Salzsäure eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Wasser digeriert. Die entstandene Lösung wurde nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und nach Zugabe von Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion mit Oxalsäure versetzt. Es entstand nicht der geringste Niederschlag.

Dagegen liefs sich aus den in kochender Natriumthiosulfatlösung bei schwach saurer Reaktion unlöslichen Teilen des Schwefelammonniederschlags ein thorähnlicher, äufserst stark radioaktiver Stoff abscheiden (wie bereits pag. 10 und 11 f. erwähnt). Bei Behandlung der Thiosulfatfällung mit Schwefelsäure in der Hitze und Ausziehen mit Wasser blieb ein Teil ungelöst, der nach Abrauchen der Schwefelsäure mit Soda und Pottasche geschmolzen wurde. Die Schmelze hinterliefs nach dem Ausziehen mit Wasser und dann mit Salzsäure einen Rückstand, welcher mit Schwefelsäure eingedampft wurde und sich nun in Eiswasser löste. Oxalsäure fällte aus der ganz schwach sauren Lösung einen feinpulverigen, weifsen Niederschlag. Das daraus gewonnene Oxyd war ganz schwach gelblich gefärbt.

Die chemische Charakteristik des Stoffes ist bereits auf pag. 19 gegeben. Die Äquivalentgewichtsbestimmung wurde ausgeführt durch Glühen von 0,0306 g Sulfat, bei 360° gewichtskonstant, mit vollem Gebläse, bis der Rückstand keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Es resultierten dabei 0,0196 g Oxyd. Das entspricht einem Äquivalentgewicht von 62,62.

An diesem „Aktinium“ wurde auch die von Rutherford beim Thor gefundene Emanationswirkung nachgewiesen. Das Innere einer luftdicht verschliefsbaren Glasglocke wurde durch einen Draht mit dem Elektroskop verbunden. Dieses verminderte in 3 min. 15 sec. seine Ladung von 120 auf 30 Volt. Nun wurde ein Tiegelchen mit etwas Aktiniumoxyd in die Glocke gebracht und nach einer halben Stunde die Entladungsdauer zu 2 min. 03 sec. festgestellt. Jetzt wurde das Aktinium wieder entfernt und die Glocke sofort wieder verschlossen. Dabei stieg die Entladungsdauer auf 2 min. 35 sec., nahm dann aber

noch langsam zu und erreichte schliefslich nach einer halben Stunde den konstanten Wert von 2 min. 55 sec.

Die auch nach der Entfernung des Aktiniums noch zu beobachtende Steigerung der Entladungsfähigkeit (3 min. 15 sec. — 2 min. 35 sec., also **40** sec.) weist darauf hin, dafs aus dem Präparat ein mehrere Minuten wirksames radioaktives Agens in die Luft der Glasglocke übergetreten ist. Da die ionisierende Wirkung der Strahlen sogleich nach deren Entfernung aufhört, kann die Restwirkung nicht auf die Strahlen zurückgeführt werden, sondern mufs von einem davon unabhängigen Agens, der Emanation, herrühren.

3. Aktivierungsversuche.

Versuche, die Aktivität des Urans auf andere Stoffe zu übertragen.

Darstellung der Uranpräparate.

Das verwendete Uran wurde nach den üblichen Methoden (s. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse) aus Bröggerit isoliert. Um die Aktivität des Urans noch zu steigern, brachte ich das als Ammoniumdiuranat vorliegende Material mit überschüssigem Ammonoxalat und etwas Oxalsäure in Lösung und erzielte daraus nach der bereits von Crookes[1]) angewendeten Methode durch partielles Eindampfen drei Kristallfraktionen, wobei sich die Aktivität in den leichtest löslichen Teilen anhäufte.

Die dritte, stärkst wirksame Fraktion wurde zu den meisten Aktivierungsversuchen benützt, zuerst aber noch sorgfältig von allen andern aktiven Stoffen gereinigt, um dem Einwande zu begegnen, dafs bei der Ausfällung der zu induzierenden Substanzen aus dem Lösungsgemisch mit Uran jene aktiven Stoffe mitgerissen würden. Das so gewonnene Uran zeigte sich, zu Uranoxyduloxyd verglüht, gegen die Platte durch Glas hindurch stark wirksam.

Aktivierung von Thorerde.

5 g von diesem Uranoxyduloxyd wurden mit 1 g Thorerde aus brasilianischem Monazitsand, die, wie oben[2]) erwähnt, nur ganz spurenweise aktiv war, fein zusammengerieben, das Gemenge vier Stunden auf 400° erhitzt und nach dem Erkalten in einem ver-

1) Proc. Roy. Soc. London **66**, 409.
2) pag. 40.

schlossenen Präparatenröhrchen 14 Tage lang sich selbst überlassen. Hierauf wurde mit Salpetersäure gelöst, das Thor mit Oxalsäure herausgefällt und nach gutem Auswaschen verglüht. Das Oxyd wirkte nun durch Glas hindurch stark auf die photographische Platte ein und entlud das Elektroskop in 1 min. 55 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 8 min. 20 sec.). Nach vier Wochen war die β-Strahlung schon stark zurückgegangen; am Elektroskop wurde gemessen 1 min. 5 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 4 min. 0 sec.), nach einem Jahr 1 min. 15 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 4 min. 25 sec.). Die α-Strahlung hatte also wie bei dem aus Mineralien abgeschiedenen Thor zunächst abgenommen, blieb aber dann annähernd konstant. Auf die Bromsilbergelatineschicht wirkte die Thorerde ein Jahr nach der Darstellung nur noch schwach ein.

Ein zweiter Versuch wurde unter gleichen Bedingungen mit einer aus Bröggerit gewonnenen Thorerde angestellt, die längere Zeit gelegen hatte und durch dünnes Aluminiumblech nicht mehr auf die Platte einwirkte. Sie verhielt sich dann genau so, wie die aus Monazitsand stammende, mit Uran aktivierte Thorerde.

Um die Aktivierungsversuche mit vollkommen inaktiver Thorerde auszuführen, wurde uranfreier Gadolinit (s. pag. 41) verarbeitet. Das erhaltene Oxyd wurde zunächst durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd aus ganz schwach saurer Lösung und dann durch Kochen mit Natriumthiosulfatlösung sorgfältig gereinigt.

$^1/_2$ g von dem durch Verglühen gewonnenen Oxyd wurde dann mit Salzsäure eingedampft und in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gab ich eine schwach salpetersaure Lösung von 10 g Uranoxyduloxyd (aus dem oben erwähnten Uranammonoxalat), liefs zwei Tage stehen, fällte dann das Thor mit Oxalsäure und verglühte zu Oxyd. Dieses wirkte nun durch Glas hindurch stark auf die Platte ein und entlud das Elektroskop in 1 min. 0 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 3 min. 40 sec.). Nach einem halben Jahre war die photographische Wirkung fast ganz verschwunden, am Elektroskop wurde gemessen 1 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 4 min. 0 sec.)

Demnach erlischt bei den mit Uran aktivierten Thorpräparaten ebenso wie bei der aus uranhaltigen Mineralien abgeschiedenen Thorerde zunächst die durchdringende (β-)Wirksamkeit, während die ionisierende (α-)Kraft lange Zeit erhalten bleibt. Es besteht sonach kein Unterschied zwischen dem künstlich aktivierten und dem natürlich wirksamen Thor.

Um dem Einwande zu begegnen, dafs die Aktivität der Thorerde durch mitgerissenes Uran verursacht werde, wurde das Oxyd mit Salpetersäure eingedampft, in verdünnter Salpetersäure gelöst und Oxalsäure zugegeben. Im Filtrat vom Thoroxalat entstand mit Ammoniak eine geringfügige weifse flockige Fällung, die mit Ferrocyankalium keine Uranreaktion zeigte, sondern aus Thorhydroxyd bestand. Uran war also in dem aktivierten Thor nicht nachzuweisen.

Aktivierung von Cer- und Yttererden.

In ähnlicher Weise, wie Thorerde durch Uran aktiviert werden kann, lassen sich auch andere seltene Erden, wie Cer-, Lanthan-, Didym-, Erbin- und Yttererde in diesen Zustand versetzen.

Je $^1/_2$ g der verschiedenen Erden wurde mit Salzsäure eingedampft, mit Wasser gelöst, eine schwache salpetersaure Lösung von 5 g Uranoxyduloxyd (dritte Fraktion aus Bröggerit) zugegeben und die Mischung zwei Tage stehen gelassen. Dann fällte ich mit Oxalsäure und verglühte die Fällung. Cer-, Lanthan-, Didym- und Erbinerde wirkten nun durch Glas hindurch auf die photographische Platte ein und entluden das Elektroskop gleichmäfsig in 3 min. 40 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 6 min. 30 sec.). Yttererde zeigte sich durch Glas nur schwach aktiv; am Elektroskop wurde gemessen 5 min. 0 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 6 min. 30 sec.). Nach Verlauf eines Jahres waren sämtliche fünf Präparate absolut inaktiv.

Aktivierung von Blei.

Versuch I und II. 5 g Uranoxyduloxyd (aus Uranammonoxalat, dritte Fraktion aus Bröggerit) wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und eine wässerige Lösung von 1 g Bleinitrat zugegeben. Nach eintägigem Stehen wurde mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure, Alkohol, Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wirkte nun durch Glas hindurch schwach auf die Bromsilbergelatineschicht und entlud das Elektroskop in 6 min. 10 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 8 min. 30 sec.). Nach einem Jahre war das Bleisulfat völlig inaktiv geworden.

Ein gleicher Versuch mit sorgfältig gereinigtem Uranoxyduloxyd aus Pechblende hatte dasselbe Resultat.

Versuch III. 5 g Uranoxyduloxyd (wieder aus Bröggerit) wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, 0,2 g Bleinitrat zugegeben, und die

Lösung fünf Tage stehen gelassen. Dann wurde das Blei als Sulfat gefällt und wie bei Versuch I weiter behandelt. Auf die Platte wirkte es durch Aluminiumblech und durch doppeltes schwarzes Papier ein; am Elektroskop wurde gemessen: 4 min. 0 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 5 min. 5 sec.).

Versuch IV. Hier wurde zunächst wie bei Versuch III verfahren, das Blei aber mit Schwefelwasserstoff gefällt (s. Anmerkung), mit schwach salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Elektroskop 5 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 8 min. 0 sec.). Gegen die Platte zeigte sich das Sulfid durch Aluminiumblech und doppeltes schwarzes Papier aktiv.

Dagegen liefs sich nach der folgenden Methode das Blei nicht aktivieren:

Versuch V. 5 g Uranammonoxalat (dritte Fraktion aus Bröggerit) wurden mit 1 g gewöhnlichem Bleisulfat fein zusammengerieben, das Gemenge vier Stunden auf 400° erhitzt und nach dem Erkalten in verstopftem Röhrchen 14 Tage sich selbst überlassen. Darauf wurde das Blei durch Erwärmen mit Kalilauge herausgelöst und in Sulfat übergeführt. Das bei 100° getrocknete Präparat war am Elektroskop ganz inaktiv und wirkte auch auf die photographische Platte durch Glas hindurch nicht ein.

Daraus folgt, dafs bei den Aktivierungsversuchen mit Uran die jeweilige Trennungsmethode des Urans von dem zu induzierenden Stoff einen Einfluſs auf den Erfolg der Aktivierung ausübt.

Anmerkung. Die Fällung des Bleis als Sulfid aus schwach saurer Lösung ist nicht unter allen Umständen quantitativ, sondern wird nach Hofmann und Straufs (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3035) durch die Anwesenheit von viel Chlornatrium bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure sehr erschwert. Genaueres siehe Anhang II zu dieser Arbeit, pag. 54 ff.

Aktivierung von Wismut.

Versuche I und II. Je 5 g Uranoxyduloxyd (dritte Fraktion aus Bröggerit) und je 1 g inaktives Wismutsulfat wurden mit Salpetersäure eingedampft, in 20 proz. Salpetersäure gelöst, 20 Tage stehen gelassen, darauf eingedampft, mit 20 proz. Salzsäure wieder aufgenommen und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Fällung, also das Wismutsulfür, wurde dann nach gutem Auswaschen mit Salzsäure zur Trockne gebracht und mit Wasser extrahiert. Der Rückstand wirkte,

bei 100° getrocknet, auf die Platte durch Glas hindurch schwach ein und entlud das Elektroskop in a) 5 min. 30 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 8 min. 30 sec.); b) 4 min. 45 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 8 min. 30 sec.). Nach einem Jahre hatten aber beide Präparate sowohl α- als β-Strahlung vollkommen eingebüfst.

Aktivierung der Erdalkalien.

Versuch I—III. 5 g Uranoxyduloxyd (aus Bröggerit, dritte Fraktion) wurden mit je 1 g Baryum-, Strontium- und Calciumchlorid zusammen in verdünnter Salpetersäure gelöst, einen Tag stehen gelassen und dann Baryum und Strontium mit Schwefelsäure, Calcium mit Ammonoxalat herausgefällt und die Niederschläge bei 100° getrocknet. Das Baryumsulfat schwärzte nun die Bromsilbergelatineschicht durch Glas hindurch stark, Strontiumsulfat und Calciumoxalat etwas schwächer. Das Elektroskop entluden die Präparate entsprechend in 3 min. 50 sec., 4 min. 10 sec. und 4 min. 10 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 5 min. 0 sec.).

Versuch IV. 5 g Uranoxyduloxyd und 0,2 g Baryumchlorid wurden zusammen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Gemisch 5 Tage stehen gelassen. Die weitere Behandlung wurde wie bei den Versuchen I—III ausgeführt. Das Sulfat wirkte durch Glas stark, durch dünnes Aluminiumblech und durch doppeltes schwarzes Papier sehr stark auf die Platte. Am Elektroskop wurde gemessen: 3 min. 35 sec. (Elektr. ohne radioaktive Substanz 4 min. 55 sec.).

Andere Aktivierungsversuche.

Die vergeblichen Versuche, Zirkon, Titan, Silber, Quecksilber, Aluminium, Beryllium und Eisen zu aktivieren, wurden bereits im zweiten Abschnitt[1]) genauer beschrieben, so dafs ich hier nicht mehr darauf zurückzukommen brauche. Auch die Untersuchungen, die darauf abzielten, durch Wismut-Polonium künstlich Aktivität zu erzeugen, sind dort eingehend behandelt.

1) pag. 18.

Anhang I.

Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd.

In dem historischen Teil dieser Arbeit (pag. 10) wurde bereits erwähnt, dafs L. Grätz die durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufene Schwärzung der photographischen Schicht nicht als Folge eines durch Verdampfung vermittelten chemischen Angriffes ansieht, sondern als eine strahlungsartige Fernwirkung. Grätz stützt seine Behauptung erstens mit der Tatsache, dafs das Wasserstoffsuperoxyd durch dünne Metallblätter hindurch die Bromsilbergelatineschicht schwärzt, und zweitens auf die Beobachtung, dafs die Wirkung durch einen Luftstrom nicht abgelenkt wird.

Am merkwürdigsten war die Entdeckung von Grätz, dafs Metallstücke, die sich auf der Glasseite der Platte befinden, also überhaupt nicht in den Strahlengang eingeschaltet sind, auf dem Negativ einen hellen Fleck, mithin einen Schatten, erzeugen, und dafs dieser Effekt von der Temperatur des Metalles stark beeinflufst wird.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob vielleicht die radioaktiven Körper ähnliche Erscheinungen hervorbrächten. Ein flaches Glasschälchen wurde mit einer Schicht Uranoxyduloxyd beschickt, in 1 mm Entfernung darüber die Platte mit der Schichtseite nach unten aufgelegt und dann auf die Glasseite je eine durch Eis vorher gekühlte Kupfer-, Nickel-, Silber- und Goldmünze gebracht. Nach achtstündiger Exposition hatte das Uran deutlich auf die Platte gewirkt; von einer Schattenbildung war aber nicht das Geringste wahrzunehmen. Bei einem zweiten Versuche waren die Münzen mit Drähten verbunden, deren anderes Ende in heifses Wasser eintauchte. Aber auch in diesem Falle wurde die Platte gleichmäfsig geschwärzt. Zwei Versuche, in der gleichen Weise mit Wismut-Polonium als wirksame Substanz angestellt, ergaben ebenfalls ein negatives Resultat.

Die Strahlen, die nach Grätz das Wasserstoffsuperoxyd aussendet, sind also offenbar nicht mit denen verwandt, die von radioaktiven Körpern ausgehen. In Übereinstimmung damit steht auch die Tatsache, dafs Grätz an Wasserstoffsuperoxyd keine elektrische Ladung oder einen ionisierenden Effekt nachweisen konnte. Wir haben in folgender Weise einen Versuch hierüber angestellt:

In zwei gleich grofse, luftdicht verschliefsbare Glasglocken wurde je ein Draht eingeführt, dessen anderes Ende mit dem Elektroskop verbunden werden konnte. In beiden Fällen klappten die Blättchen in der gleichen Zeit zusammen. Wurde jetzt in die eine Glocke ein Schälchen mit Wasser, in die zweite eines mit gleich viel Wasserstoffsuperoxyd gebracht, so entlud nach einiger Zeit der Inhalt der zweiten Glocke um ein Geringes schneller als der der ersten. Demnach bringt Wasserstoffsuperoxyd doch eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft hervor.

Möglicherweise beruht diese Wirkung nur auf einer teilweisen Verdampfung des Wasserstoffsuperoxydes, ohne dafs strahlungsähnliche Vorgänge mitspielten. Wenn man aber den photographischen Effekt des Wasserstoffsuperoxydes durch zwischengelegte Trennungsschichten hindurch näher studiert, so kommt man mit Grätz zu der Ansicht, dafs die Durchdringungsfähigkeit viel gröfser ist als bei Annahme von Dämpfen zu erwarten wäre.

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt nämlich durch dünne Metallschichten, wie Aluminiumfolie und unechtes Blattgold, die jenes doch leicht zu katalysieren vermögen, hindurch leicht auf die Platte ein. Die von uns beobachtete grofse Durchlässigkeit von Schreibpapier für die geschilderte Wirkung liefse sich zwar durch dessen Porosität erklären, aber die Tatsache, dafs selbst durch zweiseitig mit einer Collodiumhaut überzogenes Schreibpapier hindurch eine kräftige photographische Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds konstatiert werden kann, ist auf diese Weise nicht zu deuten. Denn durch eine dünne Collodiumhaut wird ja schon der äufserst schnell diffundierende Wasserstoff leicht zurückgehalten, wievielmehr also das schwer flüchtige Wasserstoffsuperoxyd, dessen verdünnte wässerige Lösungen man fast ohne Verlust durch Eindampfen konzentrieren kann.

Demnach unterscheidet sich die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds doch charakteristisch von einer durch blofse Verdampfung übermittelten. Doch lassen sich die folgenden Versuche wieder im Sinne dieser Annahme erklären:

Bringt man in ein mit Ausgufslippe versehenes Kristallisierschälchen etwas Wasserstoffsuperoxyd, läfst durch die Ausgufsöffnung ein Glasröhrchen hereinragen, so wie es die Figur 3 zeigt, legt die Platte auf und bläst dann einen langsamen Luftstrom gegen die Platte, so

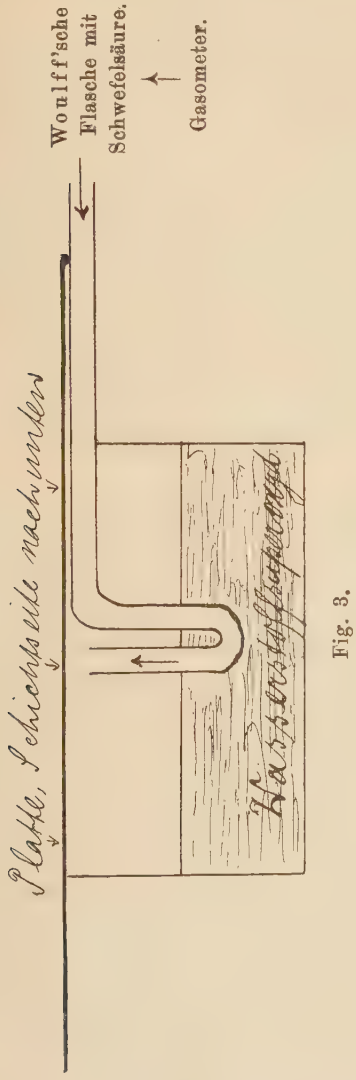


Fig. 3.

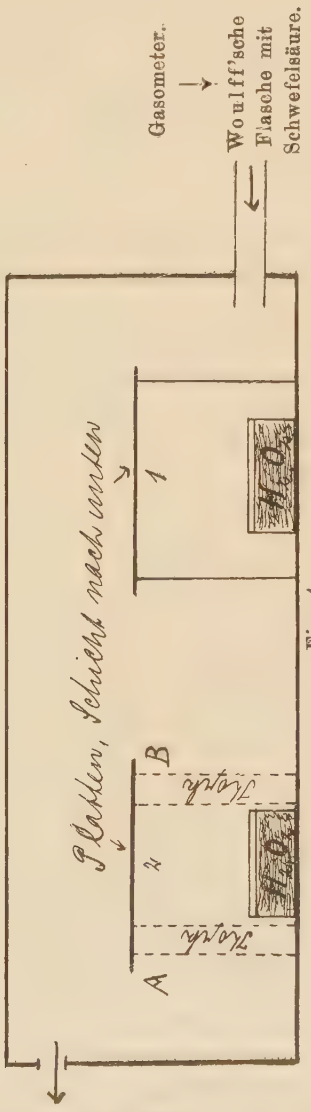


Fig. 4.

ist nach dem Entwickeln direkt über der Rohröffnung eine geringe Schwärzung wahrzunehmen, die wohl von Spuren mitgerissener Schwefelsäuredämpfe herrührt. Um diesen Fleck herum ist die Platte hell,

wird aber dann nach den Rändern der Schale, besonders nach der Ausgufsöffnung zu, immer dunkler und ist auch aufserhalb dieser Öffnung noch geschwärzt.

Bei einem zweiten Versuch wurde folgende Anordnung getroffen:

An der Breitseite eines luftdicht schliefsenden Pappkastens wurde unten ein Loch gebohrt und ein Glasrohr eingeführt, an der gegenüberliegenden Seite oben eine Öffnung angebracht, so dafs man durch den Kasten in der vorgezeichneten Richtung einen Luftstrom blasen konnte. In zwei gleichgrofse Glasschälchen wurde sodann gleichviel Wasserstoffsuperoxyd eingefüllt und das eine direkt, das andere in einer etwas gröfseren Kristallisierschale ohne Ausgufs in den Kasten gestellt. Die eine Platte wurde, mit der Schichtseite nach unten, direkt auf diese Schale aufgelegt, die zweite in gleicher Höhe über dem anderen Wasserstoffsuperoxydschälchen, durch zwei Korke gestützt, angebracht. (Siehe Fig. 4.)

Nach dreiviertelstündiger Exposition bei einem schwachen Luftstrom zeigte sich die Platte 1 stark geschwärzt, aber nur direkt über der grofsen Schale, Platte 2 war nur schwach angegriffen und zwar bei *A* stärker als bei *B*.

Der dritte Versuch wurde in der Art ausgeführt, dafs in einer Kristallisierschale ohne Ausgufs 1 cm von der Wasserstoffsuperoxydoberfläche und ebenso weit vom oberen Schalenrand entfernt eine Kupfermünze auf einem Glasfüfschen aufgestellt wurde. Legte man dann die Platte mit der Schichtseite nach unten auf, so zeigte sich die Platte bei halbstündiger Exposition nach dem Entwickeln gleichmäfsig geschwärzt; die Münze hatte also keinen Schatten geworfen, wie das bei Annahme einer Strahlung zu erwarten gewesen wäre.

Während nun diese Resultate für eine Verdampfung sprechen würden, stehen ihnen zwei andere Versuchsergebnisse direkt entgegen.

Durch den Tubus eines gewöhnlichen, mit Deckel verschlossenen Exsikkators ragte ein weites Glasrohr in das Innere und war in der Mitte des Exsikkators nach oben umgebogen. 3 mm über der Öffnung dieses Rohres lag die Platte, Schichtseite nach unten, in schwarzes Papier eingewickelt. Nur dem Rohrende gegenüber lag die Bromsilbergelatineschicht in der Gröfse eines Einmarkstückes frei. Das andere Ende des Rohres war durch einen kurzen Schlauch mit einer Woulff'schen Flasche verbunden, die mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllt war. Von einem Gasometer aus wurde ein langsamer Luftstrom eingeleitet und entwich wieder durch den Zwischenraum zwischen dem Exsikkatortubusrand und dem durchgesteckten Glasrohr. (S. Fig. 5.)

Trotz 10stündiger Exposition zeigte sich auf der Platte nicht die geringste Schwärzung.

Beim zweiten Versuch befand sich das Wasserstoffsuperoxyd in einem mit durchbohrtem Gummistopfen versehenen Erlenmeyerkolben. Durch ein weites, in den Gummistopfen eingeführtes Glasrohr und einen zweimal umgebogenen Schlauch wurde die Verbindung mit einem Trichter hergestellt, auf dessen oberen Rand die Platte aufgelegt wurde. Nach zweistündiger Versuchsdauer war nicht die geringste Einwirkung auf die Platte zu konstatieren.

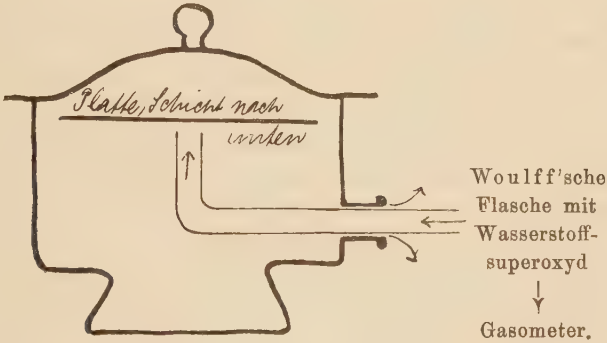


Fig. 5.

Wäre nun die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die photographische Platte lediglich von der Verdampfung herbeigeführt, so müfste ein Luftstrom die Dämpfe mitführen und gegen die Platte dirigieren können. Die beiden letzten Versuche aber beweisen, dafs dies nicht der Fall ist und dafs überhaupt von einer Verdampfung des Wasserstoffsuperoxyds unter diesen Bedingungen nicht die Rede sein kann, wegen der bereits obenerwähnten Schwerflüchtigkeit des Wasserstoffsuperoxyds.

Demnach ist die Behauptung von Grätz, dafs die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die photographische Platte nicht von der Verdampfung dieses Stoffes herrühre, bestätigt. Doch erscheint es zweifelhaft, ob die Erscheinungen auf Strahlung zurückzuführen sind, da, wie erwähnt, eine Ablenkung durch einen Luftstrom konstatiert werden konnte. Weil sich aber in diesem Sinne die radioaktiven Substanzen ähnlich verhalten, so wird man wie bei diesen eine emanierende Fähigkeit auch bei dem Wasserstoffsuperoxyd annehmen dürfen.

Anhang II.

Über die Fällbarkeit des Bleies durch Schwefelwasserstoff.[1])

K. A. Hofmann und E. Strafs fanden bei ihren Untersuchungen über das radioaktive Blei[2]), dafs die Anwesenheit von Chlornatrium die Fällbarkeit des Bleies durch Schwefelwasserstoff erschwert, wenn eine geringe Menge freie Salzsäure zugegen ist. Auf Anregung von Herrn Professor Hofmann habe ich über diese Eigenschaft des Bleies einige erweiternde Versuche angestellt und dabei nachstehende Resultate erhalten:

Um die Fällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff gänzlich zu verhindern, müssen einer 0,2 % freie Salzsäure enthaltenden Bleilösung auf 100 g Wasser folgende Mengen von Halogenalkali zugesetzt werden:

KCl	NaCl	NH_4Cl	KBr	NaBr	NH_4Br
31,3 g	32,7 g	32,2 g	39,5 g	35,3 g	31,1 g

KJ	NaJ	NH_4J
15,8 g	12,5 g	12,0 g

Die Löslichkeit der Haloidsalze in 100 Teilen Wasser beträgt bei der Versuchstemperatur entsprechend:

34,7 [3])	35,9 [3])	35,2 [4])	64,5 [3])	87,3 [3])	70,9 [5])

142,9 [3])	173,7 [3])	l. lösl.[6])

Eine Vergleichung der verschiedenen Zahlen ergibt folgende Tatsachen:

---

1) Siehe Anmerkung pag. 47.
2) Diese Ber. **34**, 3035 (1901).
3) de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (5) **30**, 414—427 (1883).
4) Hauer, Journ. f. prakt. Chemie **103**, 19 (1868).
5) Eder, Monatsh. f. Chemie 1880, 949.
6) Dammer, Handb. d. anorg. Chemie II, 2, 260 (1894).

1. Zu dem erwähnten Zwecke sind fast konzentrierte Lösungen der Chloralkalien notwendig. Bei den Bromiden und Jodiden fällt die anzuwendende Menge Halogenalkali zusehends mit dem Molekulargewicht der Haloidsalze.

2. In der Reihe der Salze ein und derselben Base fällt die anzuwendende Konzentration der Haloidsalzlösung mit steigendem Molekulargewicht.

Die einzelnen Versuche wurden folgendermafsen ausgeführt:

0,5 g Chlorblei und 34,7 g Chlorkalium wurden in 100 g Wasser gelöst, 0,5 ccm rauchende Salzsäure zugesetzt und eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entstand keine Fällung. Auf Zusatz von 10 ccm Wasser fiel nichts aus.

Bei Zugabe eines weiteren Kubikcentimeters Wasser entstand ein roter, bleibender Niederschlag. Auf 100 Teile der Lösung kamen also 31,3 Teile Chlorkalium, und das Verhältnis dieser Konzentration zu der einer gesättigten Lösung war 0,9.

0,5 g Chlorblei und 50 g Bromkalium wurden in 100 g Wasser und 1 ccm 20 proz. Salzsäure gelöst. Nach einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff war nichts ausgefallen. Darauf wurden 20 ccm Wasser zugesetzt und wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet, ohne dafs ein Niederschlag entstand. Nach weiterem Zusatz von 10 ccm Wasser entstand eine rote Fällung. Zur genaueren Feststellung der Löslichkeitsgrenze wurde ein neuer Versuch angesetzt mit 40 g statt 50 g Bromkalium. Nach einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff fiel nichts aus. Nach Zugabe von 1 ccm Wasser entstand ein roter, bleibender Niederschlag. 100 Teilen der Lösung entsprachen also 39,6 Teile Bromkalium, und das Verhältnis dieser Konzentration zu der einer gesättigten Lösung ergab sich so zu 0,6.

Für Jodkalium ist diese Verhältniszahl 0,11.

Alle nicht näher beschriebenen Versuche wurden in genau analoger Weise wie die beiden ersten ausgeführt.

Die Nichtfällbarkeit des Bleies durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel Halogenalkali dürfte sich wohl mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklären lassen. Die Reaktion

$$PbCl_2 + H_2S = PbS + 2HCl$$

ist bekanntlich umkehrbar und läfst sich demnach besser so formulieren:

$$PbCl_2 + H_2S \rightleftharpoons PbS + 2HCl.$$

Eine Vermehrung der Salzsäurekonzentration, also der Wasserstoff- und der Chlorionen, bewirkt einen Reaktionsverlauf von rechts nach links, wie ja bekanntlich das Blei aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird.

Nun führt aber ein Zusatz von Halogenalkali dieselbe Wirkung wie die Salzsäure herbei.

Daraus geht hervor, dafs die Verhinderung der Fällung des Bleies als Sulfid nicht nur durch die Konzentration der Wasserstoffionen bedingt ist, sondern auch durch die der Halogenionen stark beeinflufst wird.

Lebenslauf.

Geboren am 20. Oktober 1880 als Sohn des Weingutsbesitzers Alexander Zerban zu Oppenheim a. Rh., besuchte der Unterzeichnete von Ostern 1887 bis Herbst 1894 die Realschule zu Oppenheim. Darauf trat ich an das Grofsherzogliche neue Gymnasium zu Darmstadt über und absolvierte dort zu Ostern 1899. Im Sommersemester desselben Jahres hörte ich an der Kgl. Bayer. Technischen Hochschule zu München naturwissenschaftliche Vorlesungen und bezog dann im Herbst zum Studium der Chemie die Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität. Das Verbandsexamen legte ich im Februar 1901 ab, und erwarb mir im Juli 1901 und März 1902 die Ergänzungszeugnisse über Mineralogie und physikalische Kristallographie. In den letzten beiden Jahren (1902/1903) war ich in der anorganischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Kgl. Akademie der Wissenschaften als Unterrichtsassistent tätig. Von Ostern 1901 ab beschäftigte ich mich auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann mit der vorliegenden Arbeit über das radioaktive Thorium.

Fritz Zerban.